Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

126674

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, G. Bodländer-Braunschweig, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Frankfurt a. M., K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Göttingen, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal

Sechsunddreissigster Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss

1903.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 23. Juli 1903.

	Seite
Ferdinand Glaser, Über Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom. Mit 1 Figur im Text	1
A. Appelberg, Die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid in Rücksicht auf die Beziehung von Stromdichte und Stromausbeute. Mit 10 Figuren im Text	36
Launcelot W. Andrews, Eine neue volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit	76
A. Thiel, Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink	84
Franz Goldschmidt, Die Änderung des Absorptionskoeffizienten von Ammoniak in Wasser durch Harnstoffzusatz	88
Harry C. Jones, Das Atomgewicht des Lanthans	92
Carl Renz, Über Verbindungen von Metallhaloiden mit organischen Basen	100

Heft 2.

Ausgegeben am 15. August 1903.

Friedrich Warschauer, Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate. Mit 5 Figuren im Text	137
N. A. Puschin, Über die Legierungen des Quecksilbers. Mit 20 Figuren im Text	201

Heft 3.

Ausgegeben am 16. September 1903.

J. Koppel und R. Goldmann, Verbindungen des vierwertigen Vanadins. II. Mitteilung: Vanadyloxalate, Vanadylrhodanide und Vanadite. Mit 3 Figuren im Text	281
A. Gutbier, Über quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot. Entgegnung an die Herren Karl Daniel und Hans Leberle. Nach Versuchen von A. Gutbier und C. Trenkner	302
Julius Meyer, Das Atomgewicht des Fluors. Mit 3 Figuren im Text	313
F. W. Küster und Max Grüters, Zur titrimetrischen Bestimmung des Kaliums als Kaliumwismutthiosulfat	325

Seite

Paul Rohland, Über die erste anhydridische Modifikation des Calciumsulfats. Mit 1 Figur im Text 332
Arthur Müller, Über die Klassifikation der Kolloide 340
W. Herz, Über Wismutoxychlorid und -bromid 346
P. Pfeiffer, Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Antimonpentachlorid-Chromchlorid-Doppelsalze 349
Leopold Gräfenberg, Beiträge zur Kenntnis des Ozons. Mit 3 Figuren im Text 355
J. M. van Bemmelen, Absorptionsverbindungen von Hydrogels falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können. 8. Abhandlung 380
R. Kremann, Über den Einfluſs der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung. Mit 1 Figur im Text . 403

Heft 4.

Ausgegeben am 22. Oktober 1903.

Autorenregister für die Bände 34, 35, 36 453
Sachregister für die Bände 34, 35, 36 502
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 36.

Literaturübersicht.

Literaturübersicht 119, 255, 414
Bücherschau 129, 273, 445

Zur gefl. Beachtung!

Die Zeitschrift für anorganische Chemie wird vom nächsten Band (37) ab keinen Referatenteil (Literaturübersicht, Bücherschau) mehr führen. Infolgedessen scheidet Herr Professor Dr. F. W. Küster, der seit dem 19. Band diesen Teil geleitet hat, aus der Redaktion aus.

Die unterzeichnete Verlagsbuchhandlung verfehlt nicht, Herrn Professor Dr. Küster für seine mit regem Interesse für das Gedeihen der Zeitschrift geparte Tätigkeit ihren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Hamburg, Oktober 1903.

Leopold Voss.

Über Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom.

Von

Ferdinand Glaser.

Mit 1 Figur im Text.

Einleitung.

Wenn sich bei einem chemischen Prozefs 2 Mole eines Metalles mit 1 Mole Sauerstoff vereinigen, so wird dies in der einfachsten Weise nach der Gleichung:

$$2\overset{II}{M} + O_2 = 2\overset{II}{M}O + A_1$$

erfolgen, wobei A_1 die Affinitätsgröfse zwischen dem Metall und Sauerstoff bedeutet.

Als Mafs der Affinität müssen wir die Änderung der freien Energie, die mit dem chemischen Umsatz verbunden ist, ansehen.[1] Diese ergibt sich aus der Ableitung der Reaktionsisotherme zu:

$$A = RT \ln K,$$

wobei K die Gleichgewichtskonstante bedeutet. Haben wir nun umgekehrt zwei Mole $\overset{II}{M}O$ und diese dissoziieren sich in Metall und Sauerstoff, so ergibt sich:

$$2\overset{II}{M}O = 2\overset{II}{M} + O_2 - A_1,$$

wobei sich A_1 wie oben aus der Dissoziationskonstanten ergibt. Nun haben wir es bei den Metalloxyden durchweg mit festen Stoffen zu tun, die nur ein Gas liefern. Für diese ist, da die aktive Masse fester Stoffe konstant ist, die Dissoziationskonstante einfach gleich der Dissoziationsspannung,[2] die ihrerseits aufserordentlich mit der Temperatur variiert.

---

[1] Nernst, Theoret. Chemie, 3. Aufl., S. 635.

[2] Nernst, S. 437.

Für die Wasserbildung gilt nun ebenso:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + A_2.$$

Bringt man demgemäfs Wasserstoff mit einem Metalloxyd zusammen, so mufs Reduktion eintreten, sobald $A_2 > A_1$ entsprechend der Formel:

$$2\overset{II}{M}O + 2H_2 = 2\overset{II}{M} + 2H_2O + A_2 - A_1.$$

Nun ist aber in den meisten Fällen die Dissoziationsspannung der Metalloxyde bei gewöhnlicher Temperatur so aufserordentlich gering, oder der chemische Widerstand so grofs, dafs die Reduktionswirkung praktisch gleich Null wird. Erhöht man die Temperatur, so wird man zu einem Punkt kommen, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit nun einen mefsbaren Wert erhält.

Über die Bestimmung solcher Reduktionspunkte hat W. Müller[1] gearbeitet. Seine Messungen erstreckten sich aber nur bis ungefähr 300°. Ich werde bei der Untersuchung der einzelnen Oxyde noch öfter auf diese Arbeit zurückkommen. Aufserdem haben Wright und Luff[2] die Reduktionstemperaturen einiger Oxyde bei Gegenwart von Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohle untersucht und gefunden, dafs Kohlenoxyd bei einer etwas tieferen Temperatur wie Wasserstoff einwirkt, während die Reduktionstemperatur bei Gegenwart von Kohle höher lag. Sonst finden sich noch verschiedene Angaben über Reduktion von Metalloxyden allenthalben in der Literatur verstreut, die ich an gegebener Stelle anführen werde. In der vorliegenden Arbeit suchte ich nun:

1. Diese Reduktionstemperaturen von Metalloxyden im Wasserstoffstrom möglichst genau festzustellen,

2. den Verlauf der Reduktion zu untersuchen und

3. womöglich eine quantitative Bestimmung der verschiedenen Metalle nebeneinander zu ermöglichen, indem ihre Oxyde bei verschiedenen Temperaturen reduziert wurden.

Versuchsanordnung.

1. Der elektrische Ofen.

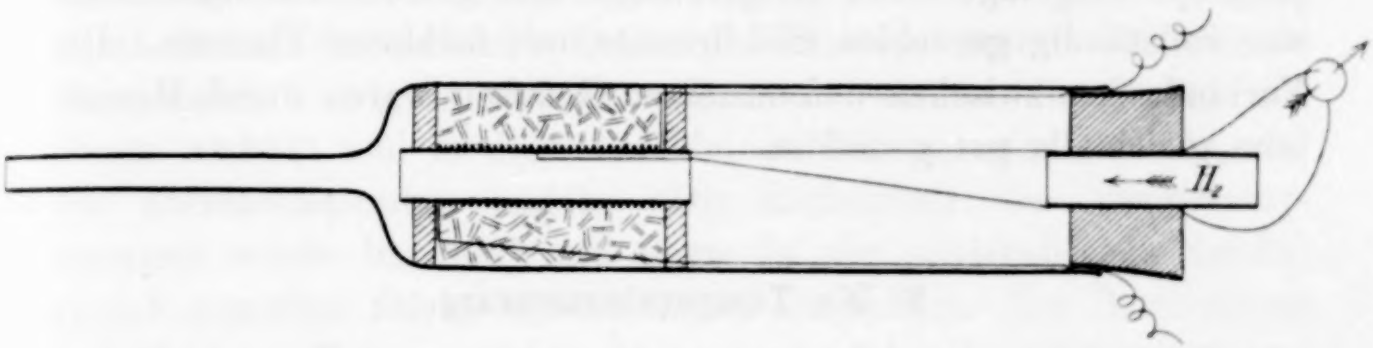
Da nach obigen Ausführungen für die Bestimmungen der Reduktionspunkte eine langsame Steigerung der Temperatur und eine

[1] Perleberg, *Pogg. Ann.* **136** (1860), 51.

[2] *Journ. Chem. Soc.* **33**, 1. 504.

möglichste Konstanz derselben nötig ist, so benutzte ich zum Erhitzen der Oxyde einen elektrischen Widerstandsofen (siehe Figur), der diesen Anforderungen hinreichend genügte.

Auf ein Magnesiarohr von 10 cm Länge und 1.2 cm lichter Weite, das scharf gebrannt war, war ein Platindraht von 0.25 mm Durchmesser im Abstande von 1.5 mm spiralig aufgewickelt, um als Heizdraht zu dienen. Nach den Enden zu lag die Wickelung — einer möglichst gleichmäfsigen Erwärmung des Rohres wegen — etwas enger. Auf die freigelassenen Ränder wurden Scheiben aus



Asbestpappe aufgesteckt, die ihrerseits wieder genau in eine weite Glasröhre von 6 cm lichter Weite und 25 cm Länge pafsten. An diese Glasröhre schlofs sich an dem einen Ende eine engere an, die bei einer lichten Weite von 0.9 cm 13 cm lang war. Wenn die Magnesiaröhre mit den Asbestscheiben in die weite Röhre bis ans Ende hineingeschoben war, so war die Achse der engen Glasröhre eine Verlängerung der Achse der Magnesiaröhre. Der Raum zwischen den Asbestscheiben, der Magnesiaröhre und der Glaswand wurde mit gut getrockneter Magnesia usta als Packung ausgefüllt. Die Zuleitungsdrähte gingen zwischen Asbestscheibe und Glaswand hindurch. Das freie Ende der weiten Röhre wurde nun mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, wobei die Zuleitungsdrähte noch herausragten. Durch die Glasröhre in der Durchbohrung wurde Wasserstoff eingeleitet. Der ganze Verschlufs wurde durch Verschmieren der Fugen mit Marineleim gedichtet. Das freie Ende der engen Glasröhre war gleichfalls mit einem durchbohrten Stopfen geschlossen, dessen Glasröhre in konzentrierte Schwefelsäure tauchte, um die Stärke des Wasserstoffstromes beurteilen zu können.

2. Der Wasserstoff.

Bedingung war es, einen möglichst trockenen, reinen und sauerstofffreien Wasserstoff zu verwenden. Derselbe wurde in einem

Kippschen Apparat mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Die Reinigung geschah nach Dammer I, S. 363, dadurch, dafs das Gas durch eine Kaliumpermanganatlösung, konzentrierte Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure geleitet wurde. Um eine Befreiung vom Sauerstoff, der durch Zersetzung des Permanganats entsteht, zu erzielen, befand sich zwischen den Waschgefäfsen, die Natronlauge und Schwefelsäure enthielten, eine Glasröhre mit Platinasbest, die gelinde erwärmt wurde. Zum völligen Trocknen war hinter der Schwefelsäure noch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd eingefügt. Der so gereinigte und getrocknete Wasserstoff war vollständig geruchlos und brannte mit farbloser Flamme. Die Verbindungen zwischen den einzelnen Gefäfsen waren durch Marineleim gleichfalls gut gedichtet.

3 Die Temperaturmessung.

Zur Temperaturbestimmung wurde ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium benutzt, das durch dünne Porzellanröhrchen geschützt und isoliert in dem Magnesiarohr mit Porzellankitt so eingekittet war, dafs sich die Lötstelle gerade in der Mitte des Rohres befand. Die Spannungen dieses Elementes für die verschiedenen Temperaturen sind bekannt.[1] Es kam also nun noch darauf an, die elektromotorische Kraft zu messen. Dazu benutzte ich ein Deprez-d'Arsonval-Galvanometer von Keiser und Schmidt, das für diese Zwecke besonders geaicht wurde. Die elektromotorische Kraft eines Akkumulators wurde nach der Fechnerschen Methode an einem Quadrantenelektrometer bestimmt. Der Strom dieses Akkumulators wurde durch einen bekannten Widerstand in das Instrument geschickt. Als Mittelwert mehrerer Bestimmungen ergab sich aus $i = \frac{2.04}{W + w}$, wobei W der vorgeschaltene Widerstand, w der des Instrumentes war, für einen Teilstrich $5.02 \cdot 10^{-7}$ Amp. Da der Widerstand des Instrumentes, eines Vorschaltwiderstandes und des Thermoelementes 205.6 Ohm betrug, so entsprach ein Teilstrich $5.02 \cdot 10^{-7} . 205.6 = 1.032 \cdot 10^{-4}$ Volt. Der Umstand, dafs der kleine in dem erhitzten Raume befindliche Teil des Thermoelementes mit der Temperatur seinen Widerstand ändert, verursachte — nach der Formel $W = w[1 + \alpha(t' - \gamma)]^2$ für

[1] Kohlrausch, Prakt. Leitfaden d. Physik, S. 157.
[2] Kohlrausch, Prakt. Leitfaden d. Physik, S. 407.

1200° berechnet — erst einen Fehler des Ausschlages (weniger als 0.5%), der einer Temperaturdifferenz von ca. 3° gleichkam. Diese Widerstandsänderung brauchte also nicht berücksichtigt zu werden. Man kann nun aus den Spannungsangaben KOHLRAUSCHS die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Ausschläge berechnen. Trägt man die Temperaturen auf der einen Achse, die Ausschläge des Galvanometers auf der anderen eines Koordinatensystems auf und zeichnet die Temperaturkurve, so kann man daraus die Temperatur für jeden Ausschlag direkt ablesen. Da sich die Angaben der Spannung auf 0° beziehen, so mufs die abgelesenen Temperaturangabe durch die an den äufseren Enden des Thermoelementes herrschende Temperatur korrigiert werden. Deshalb wurden die Enden mit Watte umhüllt und in diese ein kleines Thermometer gesteckt, das die Aufsentemperatur angab. Die Richtigkeit der Temperaturmessung wurde bis 500° mit einem in der physikalischen Reichsanstalt geprüften Stickstoffthermometer kontroliert. Zur Bestimmung einer höheren Temperatur wurde eine rohe Schmelzpunktbestimmung des Kupfers (1084°) ausgeführt. Dazu führte ich isoliert zwei dicke Nickeldrähte in den Ofen ein, die durch ein dünnes Kupferdrähtchen verbunden waren. Durch das Ganze schickte ich einen schwachen Strom und steigerte dann langsam die Temperatur des Ofens. Durch das Abschmelzen des Kupfers wurde der schwache Strom unterbrochen, worauf der Ausschlag sofort abgelesen wurde. Die abgelesene Temperatur gab eine gute (Differenz — 10°) Übereinstimmung mit dem wirklichen Schmelzpunkt.

4. Nachweis des Reaktionsbeginnes.

Wenn die Oxyde, die in einem Porzellanschiffchen im Ofen mit allmählicher Steigerung der Temperatur erwärmt wurden, mit dem Wasserstoff zu reagieren begannen, so war die natürliche Folge, dafs sich dann Wasser bildete. Für eine einfache Bestimmung des Reaktionsbeginnes ergaben sich demgemäfs zwei Wege. Entweder konnte man von Zeit zu Zeit das Schiffchen aus dem Ofen nehmen und durch Wägen feststellen, ob ein Gewichtsverlust eingetreten sei, oder man suchte den Beginn der Wasserbildung durch einen Indikator auf Wasser nachzuweisen. Während nun die Bestimmung durch Herausnehmen und Wägen umständlich und zeitraubend war, gestaltete sich die Bestimmung der Wasserentwickelung bei Anwendung von scharf getrocknetem Kobaltchlorid als Indikator sehr ein-

fach. Das krystallisierte Kobaltchlorid besitzt bekanntlich eine purpurrote Farbe. Wenn man das Salz erhitzt, schmilzt es in seinem Krystallwasser. Die Flüssigkeit nimmt eine tiefdunkelblaue Färbung an. Erhitzt man weiter, so bekommt man eine hellblaue feste Masse, die durch kleine Mengen Wasser violett und dann rot gefärbt wird. Ich brachte nun in die geschmolzene Masse kleine Porzellanstäbchen, um die sich beim Weitererhitzen eine hellblaue Kruste bildete. Nun werden die Stäbchen rasch in das trockene Ausgangsrohr des Ofens eingeführt und dieses durch konzentrierte Schwefelsäure abgeschlossen. Ging nun ein Wasserstoffstrom durch den Ofen, und wurde die Temperatur durch allmähliche Steigerung der Stromstärken erhöht, so trat unmittelbar nach dem Beginn der Reaktion Rotfärbung ein.

Nötig war es nun, die Empfindlichkeit dieses Indikators annähernd zu prüfen. Zu dem Zwecke mischte ich konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser und stellte durch Arëometermessungen ihren Wassergehalt fest. Die Dampfdrucke der verschieden konzentrierten Schwefelsäure sind bei den verschiedenen Temperaturen bekannt.[1] Nun leitete ich bei einer konstanten Temperatur einen langsamen Luftstrom, der gut getrocknet war, durch das Schwefelsäurewassergemisch und dann über das gepulverte hellblaue Kobaltchlorid. Aus der Menge Luft, die übergeleitet werden mufste, bis Rotfärbung eintrat, konnte die Menge Wasser berechnet werden, die dazu nötig war.

Versuch: Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.499 bei Zimmertemperatur enthält:

$$59.602\ H_2SO_4 \text{ und } 40.40\%\ H_2O.$$

Durch diese Säure wurde bei 7.8° Luft geleitet. Nachdem 60 ccm hindurchgegangen waren, war die Rotfärbung deutlich sichtbar. Nach Landolt und Börnstein haben $57.65\%\ H_2SO_4$ den Dampfdruck $p_1 = 1.510$ bei 7°; $64.42\ H_2SO_4$ den Dampfdruck $p_2 = 0.985$ bei 7°. Durch Interpolation ergibt sich bei 7° für $59.60\%\ H_2SO_4$ $p = 1.360$ mm. Bei 8° ist $p_1 = 1.628$, $p_2 = 1.053$; mithin $p = 1.464$ mm.

Für die Temperatur 7.8° folgt daraus $p = 1.443$ mm.

In 1 ccm Luft sind nun $\frac{p}{b}$ Kubikzentimeter Wasserdampf, wobei b = Barometerstand = 746 mm. 1 ccm Wasserdampf wiegt

---

[1] Landolt und Börnstein, S. 65.

$\frac{0.018}{RT}$ g = 0.00078 g, wobei R = Gaskonstante = 0.0821 und T = absolute Temperatur 280.8° bedeutet, während der Druck 1 Atmosphäre beträgt. Im ganzen wurden also:

$$60 \cdot \frac{p}{b} \cdot \frac{0.018}{RT} \text{ g} = 0.09 \text{ mg}$$

Wasser dem trockenen Kobaltchlorid zugeführt. Aus einer Reihe anderer Versuche ergab sich, dafs im Mittel 0.15 mg Wasser nötig waren, um eine Rotfärbung eintreten zu lassen.

Die Ausführung des Versuches.

Das Porzellanschiffchen mit einer abgewogenen Menge Oxyd wurde durch das Ausgangsrohr in den trockenen Ofen geschoben, durch den schon einige Zeit Wasserstoff geleitet war. Nun wurde das Ausgangsrohr durch eine kleine Gasflamme gut getrocknet, das bereitgehaltene Porzellanstäbchen hineingebracht und das Ganze durch konzentrierte Schwefelsäure abgesperrt. Der Wasserstoff ging im langsamen Strom durch den Ofen. Jetzt wurde der Ofen eingeschaltet und die Stromstärke langsam gesteigert, bis Rotfärbung eintrat. Dann wurde die Temperatur abgelesen und konstant erhalten, bis das herausgenommene, im Ausgangsrohr erkaltete Schiffchen Gewichtskonstanz ergab.

Der Übelstand, dafs die mühsam getrocknete Magnesia usta nur allzuleicht aus der Atmosphäre Wasser aufnahm, wurde dadurch vermieden, dafs der Ofen fortwährend unter dem Druck des Wasserstoffs stand. Ein weiterer Übelstand war der, dafs das Thermoelement leicht brüchig wurde.

Für Temperaturen bis 200° und für spätere quantitative Versuche benutzte ich als Ofen ein Porzellanrohr von 1.5 cm lichter Weite und 20 cm Länge, auf das fast in seiner ganzen Länge über einer dünnen Lage Asbestpappe ein Konstantandraht von 0.3 mm Durchmesser aufgewickelt war, durch den das Rohr erwärmt wurde. (Nickeldraht bewährte sich nicht, weil er bei den höheren Temperaturen brüchig wurde.) Als Packung dienten Asbestfasern, die durch zwei Scheiben von Asbestpappe in einem weiten Glaszylinder festgehalten wurden. In diesem Ofen wurden die Temperaturen mit Thermometern bis 360° bezw. 500° gemessen, deren Kugeln sich direkt über der Mitte des Schiffchens befanden. Durch öfteres

Herausnehmen und Wägen wurde der Fortschritt der Reaktion festgestellt.

Als Elektrizitätsquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 70 Volt. Die Stromintensität konnte durch verschiedene Vorschaltwiderstände beliebig reguliert werden.

Die Reduktion der Metalloxyde.

Silberoxyd.

Wie aus der Spannungsreihe[1] zu entnehmen ist, besitzt das Silber eine sehr geringe Affinität zu Sauerstoff, d. h. der Sauerstoffdruck der Oxyde des Silbers mufs im Verhältnis zu dem der Oxyde unedler Metalle unter sonst gleichen Verhältnissen ein viel gröfserer sein. Es ist nun eine bekannte Tatsache, dafs die Silberoxyde schon durch Glühen allein zu reinem Silber reduziert werden.

Von den Oxyden des Silbers mufs naturgemäfs die höchste Oxydationsstufe, das Silbersuperoxyd Ag_2O_2, den höchsten Sauerstoffdruck besitzen und sich demgemäfs am leichtesten reduzieren lassen.

Nach den Untersuchungen Pules[2] haben wir es aber bei dem sogenannten Silbersuperoxyd, das aus konzentrierter Silbernitratlösung elektrolytisch abgeschieden wird, gar nicht mit einem reinen Oxyd, sondern mit der Verbindung Ag_7NO_{11} zu tun. Auch die übrigen Arbeiten auf diesem Gebiete[3] lieferten noch kein reines Ag_2O_2, so dafs ich davon absehen mufste, mich mit dem Silbersuperoxyd zu beschäftigen.

Das Silberoxyd Ag_2O wurde durch Fällen wässeriger Silbernitratlösung mit reinem, chlorfreiem Natriumhydroxyd, das durch Auflösen von Natriummetall in Wasser erhalten wurde, in der Siedehitze dargestellt. Die ganze Masse wurde längere Zeit im Sieden erhalten, wobei sich das Oxyd zusammenballte, mit heifsem Wasser öfter dekantiert, abfiltriert und bei 95° getrocknet. Die trockene Masse wurde vom Filter genommen, zerrieben, wieder mit heifsem Wasser dekantiert und wieder getrocknet. Auf diese Weise erhielt ich ein schwarzbraunes Oxyd, das beim vorsichtigen Erhitzen über

---

[1] Nernst, Theoret. Chemie, 3. Aufl., S. 675.
[2] *Z. anorg. Chem.* 2, 89.
[3] Dammer II, 2, S. 771.

dem Bunsenbrenner 93.10 % Silber in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert (93.10 %) lieferte. Bei dem von Carey Lea[1] bestimmten Oxyd scheinen Spuren von Ag_2CO_3 vorhanden gewesen zu sein, die durch längeres Sieden zersetzt wurden.

Es wäre nun anzunehmen, dafs Silberoxyd schon bei gewöhnlichen Temperaturen durch Wasserstoff reduziert würde. Deshalb habe ich bei Zimmertemperatur (14°) 14 Stunden lang Wasserstoff über das Oxyd geleitet, ohne irgend welche Gewichtsveränderungen konstatieren zu können. Eine Erhöhung der Temperatur auf 20° und 25° führte zu demselben Resultat. Erst bei 34° bekam ich eine Einwirkung des Wasserstoffes.

Versuch:

Angewendet 0.3980 g Ag_2O.

Nach 2 Stunden Reduktion bei 34—35°, ca. 0.4 % Verlust.

Wegen des hartnäckigen Festhaltens des Wassers von Silberoxyd liefs ich 22 Stunden Wasserstoff bei 37—38° einwirken mit einer kurzen Temperaturerhöhung am Schlufs auf 48°. Es ergab sich 0.3840 g.

Für Silbersuboxyd würde sich der Wert auf 0.3843 berechnen. Das gibt einen Fehler von 0.08 %.

Wenn man nun berücksichtigt, dafs eine 15stündige weitere Erhitzung auf 47—48°, am Schlufs auf 55° Gewichtskonstanz ergab, so ist klar, dafs man durch Reduktion bei diesen Temperaturen das hellbraune Silbersuboxyd erhält. Interessant ist es, dafs Guntz[2] dieses Suboxyd gleichfalls erhielt, einmal, wenn er bei 358° unter einem Druck von 49 Atmosphären Silber und Sauerstoff zusammenbrachte, und andererseits, wenn er bei derselben Temperatur Silberoxyd sich zersetzen liefs, wobei die Dissoziationsspannung denselben Druck ergab.

Eine weitere Reduktion des gebildeten Suboxyds fand bei 63° statt. Sie ging aber nur langsam von statten, so dafs nach 21 stündiger Erhitzung auf 67° noch 1.29 % nicht reduziert waren. Eine einstündige Erhitzung auf ca. 100° ergab dann reines metallisches Silber 0.3710 g, nach dem Glühen 0.3705 g.

Es ergibt sich also für das Silberoxyd eine Reduktionstemperatur von 34° im Gegensatz zu den Angaben Müllers (l. c.), nach denen Wasserstoff bei 73° einwirkt.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **2**, 447.

[2] *Compt. rend.* **128**, 2. 996.

Bei rascher Erhöhung der Temperatur wird natürlich die Reaktion aufserordentlich beschleunigt, indem nicht nur die zugeführte Wärmemenge wirkt, sondern auch die bei der Wasserbildung frei werdende Reaktionswärme.

Versuch:

Bei einer Reduktion sofort bei 63°.

Angewendet 0.5261 g Ag_2O, nach 1 Stunde 0.5116 g. Es waren umgesetzt 39.5 %.

Nach $3^1/_2$ Stunden 0.4924; umgesetzt 91.8 %. Nach $4^1/_2$ Stunden 0.4898; umgesetzt 98.9 %.

Quecksilberoxyd.

Drei dem Aussehen nach verschiedene Oxyde des Quecksilbers von der Firma Merck, die diese nach der Prüfung Cohens[1] in absoluter Reinheit liefert, standen mir zur Verfügung.

Das gelbe durch Fällung erhaltene Oxyd, zeigte bei einer Temperatur von 75° den Beginn der Reduktion. Diese schritt aber nur langsam vorwärts, so dafs nach 22 Stunden erst ein Gewichtsverlust von 1.56 % zu verzeichnen war. Eine Erhöhung der Temperatur auf 100° ergab nach 4 Stunden einen Verlust von 2.59 %. Dabei fing die Masse infolge Bildung von Quecksilberoxydul an, schwarz zu werden. Da sich dieses leicht wieder zersetzt, so destillierte Quecksilber mit über, das sich in feinen Tröpfchen an den kälteren Teilen des Ofens ansetzte. Eine quantitative Bestimmung war danach ausgeschlossen.

Das rote, durch Fällung erhaltene Oxyd, zeigte bei 91° den Beginn der Reduktion. Dabei traten dieselben Erscheinungen auf, wie bei dem gelben Oxyd.

Das krystallinische rote Oxyd, das durch Erhitzen im Sauerstoffstrom erhalten wird, konnte erst bei 140° durch Wasserstoff, und zwar direkt zu Metall reduziert werden. Nach Angabe Müllers (l. c.) soll 125° die Reduktionstemperatur sein. Eine $1^1/_2$ stündige Erhitzung bei dieser Temperatur gab keinen Gewichtsverlust. Ostwald[2] nimmt an, dafs diese Oxyde nicht, wie man bisher glaubte, allotrope Modifikationen sind, sondern identisch, und dafs sie sich nur durch ihre Korngröfse unterscheiden. Je feiner nun die Körnchen sind, um so gröfser ist, wie bei kleinen Flüssigkeitströpfchen, ihre Dampf-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 69.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 495.

spannung. In dem Gasraum über dem festen Oxyd haben wir nun aber das Gleichgewicht

$$2\,HgO \rightleftarrows 2\,Hg + O_2.$$

Wenn jetzt das gelbe Oxyd mit der kleineren Korngröfse eine gröfsere Dampfspannung besitzt als das rote, so mufs auch bei demselben der Sauerstoffdruck einen gröfseren Wert besitzen als bei dem anderen d. h. das gelbe Oxyd mufs sich leichter reduzieren lassen wie das rote.

Wenn nun bei manchen Oxyden die Reaktion beim Reduktionspunkt nur sehr langsam verläuft in Vergleich mit anderen Oxyden bei deren Reduktionspunkt und wenn dann bei einer geringen Temperaturerhöhung erst eine ähnliche gröfsere Reduktionswirkung erzielt wird, so könnte man dies vielleicht auch darauf zurückführen, dafs hier Substanzen vorliegen, die sich aus Körnern verschiedener Gröfse zusammensetzen.

Kupferoxyd.

Über die Temperatur, bei der Kupferoxyd reduziert wird, herrschen die verschiedensten Angaben.[1] Das durch lebhaftes Glühen des Nitrates hergestellte Oxyd, sowie das des Handels wurde von 150° ab reduziert. Ein $3^1/_2$ stündiges Erhitzen auf 147° im Wasserstoffstrom führte zu keinem Gewichtsverlust der Substanz. Eine Erhöhung der Temperatur auf 150° gab nach $^1/_2$ Stunde eine Gewichtsabnahme von 0.53 %.

Versuch:

Angewendet 0.7371 g CuO.

Nach 1 Stunde auf 173° erhitzt, ergab sich 0.7198 g, d. h. es waren 12.49 % des vorhandenen Sauerstoffs abgegeben.

Nach weiteren $1^1/_2$ Stunden bei derselben Temperatur ergaben sich 0.6846 g; 37.88 % des Sauerstoffs sind abgegeben.

Nach einer dreistündigen weiteren Erhitzung auf 173°, wobei am Schlusse infolge Inkonstanz der Stromquelle die Temperatur auf 210° gestiegen war, war vollständige Reduktion zu rotem Kupfer 0.5885 g eingetreten.

Für die Geschwindigkeit der Reaktion ist neben der Temperatur die Geschwindigkeit des Gasstromes mit mafsgebend.

Dafs bei der Reduktionstemperatur selbst vollständige Reduktion stattfindet, beweist die Tatsache, dafs 0.4943 g Kupferoxyd über

---

[1] Dammer II, 2, S. 653.

Nacht bei 155—160° im Wasserstoffstrom vollständig zu Kupfer reduziert wurden. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom und einstündigem Stehen im Exsikkator, ergaben sich 0.3955 g Kupfer (Fehler 0.13 %.)

Eine Darstellung des Kupferoxyduls, das annähernd denselben Reduktionspunkt hat (155°) war mir demgemäfs auf diesem Wege nicht möglich.

Im Gegensatz zu dem auf oben angegebener Weise dargestellten Oxyd zeigte das „gepulverte Kupferoxyd" einen höheren Reduktionspunkt.

Eine achtstündig Erwärmung auf 154°, und dann eine einstündige auf 173°, verursacht keine Einwirkung des Wasserstoffs. Das Gewicht der angewendeten Substanz blieb konstant. Erst bei 194° begann eine Reaktion, so dafs nach 1 Stunde ein Gesamtverlust von 0.38 % zu verzeichnen war.

Versuch:

Angewendet 1.2240 g. 1 Stunde bei 194° 1.2194 g.

Die Reduktion erfolgte sehr langsam, so dafs nach 7 Stunden bei 218° erst völlige Reduktion erfolgte. Erhalten 0.9792 g. Wir haben dabei 80.00 % Kupfer gegenüber 79.92 % des theoretischen Wertes. Dafs wir also eine andere Oxydationsstufe des Metalls vor uns hätten, ist ausgeschlossen.

Auch hier haben wir es mit der Tatsache zu tun, dafs das eine Oxyd den Sauerstoff fester gebunden hält, als das andere. Ob dabei ebenfalls, wie Ostwald für Quecksilberoxyd (l. c.) annimmt, die Korngröfse eine Rolle spielt, oder ob wir es mit einer stabileren Modifikation des Oxyds zu tun haben, deren Bildung durch die bei der Herstellung angewendeten hohen Temperatur beschleunigt wurde, mufs dahingestellt bleiben.

Interessant ist es aufserdem, dafs nach Colsons Angaben[1] auch das bei unter 280° reduzierte Metall ein anderes chemisches Verhalten zeigt, wie das über diesen Temperaturpunkt erhitzte. Es ist viel reaktionsfähiger, so dafs es sich z. B. mit einem Tropfen Brom zusammengebracht, unter Feuererscheinung vereinigt, was das andere Kupfer nicht tut. Da man ein Zusammenschmelzen der kleineren Kupferteilchen zu gröfseren bei diesen Temperaturen nicht gut annehmen kann (der Schmelzpunkt des Kupfers liegt erst bei 1084°) so müssen hier wohl ebenso wie übrigens bei anderen Metallen zwei verschiedene Modifikationen angenommen werden. Für Zinn ist

---

[1] *Compt. rend.* **128**, 1458.

dies ja (wegen des niederen Umwandlungspunktes) schon lange bekannt und in neuerer Zeit eingehend untersucht worden.[1]

Bleioxyde.

Nach Müller (l. c.) soll das Superoxyd des Bleis, das man ja durch Elektrolyse einer mit Salpetersäure angesäuerten Bleinitratlösung bequem rein darstellen kann, schon bei 155°, nach Wright und Luff (l. c.) bei 140° durch Wasserstoff reduziert werden. Das mir zur Verfügung stehende Präparat wurde deshalb, nachdem es $3^1/_2$ Stunden bei 80° getrocknet war, vorsichtig von 100° ab im Wasserstoffstrom erhitzt.

Versuch:

Angewendet 0.8950 g.

Nach	4	Stunden	bei	103—107°	konstant
„	14	„	„	119—123.5°	0.8937
„	3	„	„	131°	0.8937
„	4	„	„	143°	0.8937
„	3	„	„	160—170°	0.8937
„	1	„	„	183—185°	0.8937.

Man sieht daraus, dafs innerhalb dieses Temperaturintervalles eine Reduktion nicht stattgefunden haben kann. Der geringe Verlust von 0.15% ist als letzter Rest von Feuchtigkeit anzusehen, die ja bekanntlich von den Metalloxyden sehr festgehalten wird. Eine Wasserbildung tritt erst auf bei einer Temperatur von 189°. Nach einer vierstündigen Reduktion bei 194° war ein Gewichtsverlust von 0.69% zu verzeichnen. Bei der weiteren Einwirkung des Wasserstoffs wurde direkt, ohne dafs die Bildung von Bleisesquioxyd oder von Mennige durch besondere Reduktionspunkte ausgeprägt gewesen wären, Bleioxyd erhalten. Es ist nun eine bekannte Tatsache,[2] dafs das Bleisuperoxyd im Lichte allmählich seinen Sauerstoff abgibt. Wenn es nun möglich war, durch Reduktion bis zur Gewichtskonstanz Bleioxyd, das schon durch seine hellgelbe Farbe gut charakterisiert ist, herzustellen, so konnte aus dem Gewichtsverlust festgestellt werden, wieweit sich das Bleisuperoxyd bereits zersetzt hatte. Das mir zur Verfügung stehende Bleisuperoxyd hatte schon lange Zeit gestanden, ohne sonderlich vor Licht geschützt zu sein.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 601; *Lieb. Ann.* **308**, 18.

[2] Dammer II, 2, S. 527.

Versuch:

Angewendet: 0.8550 g PbO_2.

Reduziert 14 Stunden 194—197.5°, ergab 0.8056 g.

Die Masse ist hellgelb geworden. $1^1/_2$ Stunden bis 207° — konstant. Gewichtsverlust 0.0494 g.

Rechnet man dies auf Bleisuperoxyd um, so ergibt sich:

$$\frac{PbO_2}{O} . 0.0494 = 0.7376 \text{ g } PbO_2,$$

d. h. in der Gesamtmasse haben wir 86,27 % PbO_2.

(Für die Wägung ist mafsgebend, dafs das im Ofen erkaltete Oxyd rasch in den mit Phosphorpentoxyd beschichteten Exsikkator gebracht, und dieser sofort abgesaugt wird. Es ist dies nötig: um alle noch eingeschlossenen Spuren Wasserstoff zu beseitigen. Aufserdem mufs das Oxyd vor atmosphärischer Luft geschützt werden, aus der es leicht Kohlensäure aufnimmt, um basisches Bleikarbonat zu bilden. Bei einem Präparat, das zwei Tage an der Luft gestanden hatte, war eine Gewichtszunahne von 2.53 % zu verzeichnen).

Dafs die Wägung möglichst genau ausgeführt werden mufs, versteht sich von selbst, da jeder Fehler sich mit

$$\frac{238.9}{16} = 14.9$$

multipliziert.

Um die Richtigkeit obigen Resultates zu prüfen, liefs ich auf eine abgewogene Menge desselben Präparates Salzsäure einwirken. Das gebildete Chlor wurde in eine Jodkaliumlösung geleitet und das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

Versuch:

Zu 0.8000 g PbO_2 in einem Destillierkolben 25 ccm wenig verdünnte HCl. Das gebildete Chlor wurde eingeleitet in eine Lösung von 4.5 g KJ in 100 ccm H_2O.

Nach Schlufs der Reaktion wurde zum Sieden erhitzt.

1 ccm Thiosulfat = 0.00276 g Jod. Gebraucht 264.3 ccm Thiosulfat = 0.7295 g Jod.

Nun ist bei der Reaktion

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

Cl_2 bezw. J_2 äquivalent PbO_2.

Wir bekommen $\frac{238.9}{2 \cdot 126.85} \cdot 0.7295 = 0.6869$ g PbO_2 oder von

der angewandten Substanz 85.86 %. Vorige Bestimmung 86.27 %. Differenz = 0.41 %.

Das entstandene gelbe Bleioxyd nun wird von 211° an, aber nur langsam zu Bleisuboxyd Pb_2O, einem dunkelgrün-grauen Pulver, reduziert.

Versuch:

Angewendet: 0.8056 g PbO.

2 Std.	211—213°	0.8000 g
$4^1/_2$ „	220—228°	0.7937 g
14 „	218—220°	0.7797 g
2 „	233°	0.7778 g.

Danach konstant.

Eine homogene dunkelgrau-grüne Masse.

Der theoretische Wert ist 0.7767 g; Differenz 0.14 %. Eine höhere Erhitzung auf 235° bildet metallisches Blei, das sich sofort durch eine dunkelgraue Färbung in der Mitte der Masse kenntlich macht.

Versuch:

Angewendet: 0.7778 g Pb_2O.

2 Stunden auf 235° — 0.7736 g. Die weitere Reduktion geht sehr langsam vor sich.

$1^1/_2$ Stunde auf 258° — 0.7700 g. Rasche und vollständige Reduktion durch Erhitzen auf 305°. Nach 2 Stunden 0.7480 g metallisches Blei.

Eine höhere Erhitzung des metallischen Bleies hat zur Folge, dafs sich das Metall verflüchtigt und an den kälteren Teilen des Ofens als grauer Beschlag niederschlägt. Nach fünfstündigem Erhitzen bis 360° war ein Gewichtsverlust von 2.35 % eingetreten, und die Masse zu glänzenden Kugeln zusammengeschmolzen. Das käufliche gelbe Bleioxyd ist immer durch Aufnahme von Kohlensäure in feuchter Luft zum Teil in basisches Karbonat verwandelt. Die Kohlensäure wird erst beim Erhitzen auf über 200° abgegeben. Dieses Oxyd wird dann erst bei ca. 240° direkt zu metallischem Blei reduziert

Kadmiumoxyd.

Durch Glühen des Kadmiumkarbonats oder -hydroxyds wird da dunkelbraune Kadmiumoxyd erhalten. Da das Oxyd an der Luft Kohlensäure aufzunehmen vermag, wurde es heifs in den Exsikkator

gebracht, und dieser abgesaugt. Nach dem Erkalten wurde eine bestimmte Menge im Wasserstoffstrom erhitzt. Bei 282° zeigte sich die Einwirkung, die nach 2 Stunden einen Gewichtsverlust von 0.82 % ergab.

Versuch:

Angewendet: 1.8863 g Oxyd.

Nach 3 Stunden bei 290—300° = 1.8614 g. In der Masse blitzten oktaedrische Krystalle von metallischem Kadmium.

2 Stunden bei 298° = 1.8534 g
3 „ „ 298° = 1.7295 g
3 „ „ 298° = 1.7220 g.

Eine weitere Reduktion wurde nicht fortgesetzt, weil es sich zeigte, dafs das reduzierte Metall sublimierte und sich an den kälteren Teilen des Ofens als schwacher, grauer Beschlag ansetzte.

Eine Bildung von Kadmiumsuboxyd konnte nicht festgestellt werden.

Nickeloxyd.

Müller (l. c.) stellte sein Nickeloxyd durch Fällen einer Salzlösung mit Chlorkalk her und fand den Beginn der Reaktion bei 105—110°.

Nun haben wir es bei dieser Darstellung gar nicht mit dem Oxyd, sondern mit einem Hydroxyd zu tun, das bei Gegenwart von freiem Chlor oder Brom durch Alkalien gefällt wird.[1] Ein Präparat, das mir zur Verfügung stand und das mit Nickeloxyd bezeichnet war, zeigte einen ähnlich niedrigen Reduktionspunkt. Da es sich schwierig trocknen liefs und leicht an der Luft Feuchtigkeit aufnahm, so hielt ich es 48 Stunden in einem abgesaugten Exsikkator über Phosphorpentoxyd. Dann wurde rasch gewogen und wieder 72 Sunden in den Exsikkator gebracht. Als nun gewogen wurde, ergab sich Gewichtskonstanz.

Versuch:

Angewendet: 0.4068 g.

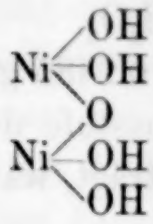
Nach 48 Stunden im Exsikkator 0.3856 g. Nach weiteren 72 Stunden Gewichtskonstanz. Nach dem Glühen im Wasserstoffstrom ergaben sich

0.2252 g Nickel.

---

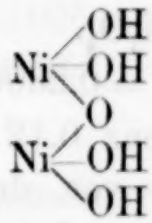
[1] Gmelin-Kraut, 6. Aufl., Bd. 2, S. 540.

Man erkennt daraus, dafs sich die Verbindung:



gebildet hat, denn die gefundene Substanz enthält 58.40 % Nickel, während dem theoretischen Wert 58.29 % entsprechen würde. Differenz 0.11 %.

Das mittelständige Sauerstoffatom der Verbindung:



wird nun seinerseits sehr leicht abgegeben. Mit Wasserstoff vereinigt es sich schon bei ca. 50°. Ein fünfstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 109—112° führte zur Bildung von grünem Nickelhydroxydul.

Versuch:

Angewendet: 0.4135 g $Ni_2O(OH)_4$.

5 Stunden 109—112° = 0.3824 g. Durch Glühen im Wasserstoffstrom 0.2423 g, nachdem vorher beim Erwärmen auf 144° Gewichtskonstanz sich ergeben hatte. Wir hatten also eine Verbindung mit 63.36 % Ni, während $Ni(OH)_2$ 63.34 % enthält. Differenz 0.02 %.

Aus diesem Nickelhydroxydul entsteht das Nickeloxyd Ni_2O_3 durch Erhitzen an der Luft. Die Bildung findet bei 255—300° statt. Dabei wird die grüne Masse tiefschwarz. Aufserdem läfst sich das Oxyd durch vorsichtiges Erhitzen des Nitrats oder Karbonats erhalten.[1]

Versuch:

Angewendet: 0.2867 g $Ni(OH)_2$.

Durch Erhitzen bei 300° in der Luft 0.2567 g. Dem $Ni(OH)_2$ entspricht 0.1815 g Nickel. Das neu gebildete schwarze Pulver enthält also 70.70 % Ni, während sich für Ni_2O_3 berechnet 70.98 % Ni. Differenz 0.28 %.

Die Reduktion dieses Nickeloxyds erfolgt nun nach Müller bei 192—197°, nach Moissan[2] gegen 190°. Ich fand als Reduktionspunkt 188°.

---

[1] Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. Chemie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 806.

[2] *Ann. Chem. Phys.* [5] **21**, 238.

Versuch:

Angewendet: 0.2567 g Ni_2O_3.

4 Stunden 188—190° = 0.2485 g. Nach $^3/_4$ Std. 190° konstant.

Wir haben die Oxydationsstufe des Nickeloxyduloxyds erhalten, deren Metallgehalt 73.38 % beträgt, während gefunden wurde 73.04 %. Differenz 0.34 %.

Der Reduktionspunkt dieses Oxyduloxyds ergab sich zu 198°. Die Substanz erhielt eine grüne Farbe, da sich das Nickeloxydul bildete.

Versuch:

Angewendet: 0.2485 g Ni_3O_4.

46 Stunden bei 200—210° = 0.2306 g. Dies entspricht 78.71 % Ni. Theoretisch 78.59 %. Differenz 0.12 %.

Eine bekannte Tatsache, von der in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht wird, ist es, dafs auch das Hydroxydul durch lebhaftes Glühen in Nickeloxydul übergeführt wird. Unabhängig von der Herstellungsart wurde die Reduktionstemperatur des Oxyduls bei 230° gefunden. Die Masse fing an grau zu werden und nahm dann eine schwarze Färbung an. Selbstverständlich ist es, dafs man die Substanz im Ofen erkalten liefs, bevor man sie in den Exsikkator brachte, der evakuiert wurde. Da dies sehr zeitraubend war, und der nächste Reduktionspunkt erst bei 339° gefunden wurde, wurde gleich bei 292° reduziert.

Versuch:

Angewendet: 0.2306 g NiO.

$1^1/_2$	Stunden	bei	292° — 0.2204 g
3	„	„	292° — 0.2164 g
$2^1/_2$	„	„	292° — 0.2144 g
$2^1/_2$	„	„	313° — 0.2112 g
$2^1/_4$	„	„	328° — 0.2075 g
2	„	„	333° — 0.2075 g
$^3/_4$	„	„	333° — 0.2075 g
2	„	„	339° — 0.2011 g.

Man sieht daraus, dafs sich eine neue Oxydationsstufe, die der Verbindung Ni_2O, dem Nickelsuboxyd entspricht, gebildet hat, auf die schon Müller (l. c.) hingewiesen hat. Dem angewendeten Nickeloxydul entsprechen 0.1815 g Nickel. Wir haben also jetzt 87.47 % Ni. Berechnet: 88.01 %. Differenz 0.54 %.

Die weitere Reduktion gestaltete sich sehr langwierig, da das gebildete Metall sich sehr leicht wieder oxydiert. Erhitzt man indessen im Wasserstoffstrom auf 500—600°, so bildet sich das Metall als eine graue, gesinterte Masse, die jetzt vollkommen stabil ist.

Es ergab sich nun 0.1815 g Nickel.

Interessant ist es, dafs das Nickelsuboxyd auch entsteht, wenn man das reduzierte Nickel im Sauerstoffstrom vorsichtig erhitzt, bis ein Aufglühen der ganzen Masse erfolgt, und dann rasch abkühlt.

Versuch:

Angewendet: 0.1584 g Nickel.

Nach dem Aufglühen 0.1805 g. Dies entspricht 87.76 % Ni. Berechnet: 88.01. Differenz 0.25 %.

Kobaltoxyd.

Für die Darstellung der Kobaltoxyde gilt dasselbe wie für die Oxyde des Nickels, nur wird beim Glühen bis zur schwachen Rotglut nicht das Oxyd, sondern das Oxyduloxyd erhalten, während sich das Oxyd erst bei starkem Glühen bildet. Das Kobaltoxyd Co_2O_3, das beim Glühen im Wasserstoffstrom 71.30 % Kobalt (berechnet 71.08 %) lieferte, wird etwas früher wie das entsprechende Nickeloxyd bei 182° — reduziert. Ein vierstündiges Erhitzen bis 194° führte glatt zur Bildung von Oxyduloxyd.

Versuch:

Angewendet: 0.4220 g Co_2O_3.

4 Stunden bei 194° 0.4108 g. Unsere Substanz enthält 73.25° Co. Berechnet für Co_3O_4 73.45 % Co. Differenz 0.20 %.

Schon bei 207° beginnt dann die weitere Reduktion zu hellbraunem Kobaltoxydul.

Versuch:

Angewendet: 0.4108 Co_3O_4.

3	Stunden	bei	207° 0.3982 g
1	Stunde	„	209° 0.3920 g
4	Stunden	„	215° 0.3842 g
1	Stunde	„	212° 0.3840 g

also konstant.

Nach Glühen im Wasserstoffstrom 0.3009 g Kobalt.

Gefunden: 78.39 % Co.

Für CoO berechnet 78.67 % Co.

Differenz 0.28 % Co.

Bei 228° beginnt dann die Reduktion des Oxyduls.

Versuch:

Von einem Oxydul, von dem eine Portion durch Glühen im Wasserstoffstrom 78.63 % gab, wurden angewendet 0.6725 g.

Nach	$1^3/_4$	Stunden	238° 0.6406 g
„	4	„	245—250° 0.5760 g
„	4	„	270—290° 0.5658 g
„	2	„	245—250° 0.5560 g

8 Stunden bei 250° konstant.

Die Ausbildung dieses neuen konstanten Wertes war überraschend, da von einem Oxyd mit so niederem Sauerstoffgehalt nichts bekannt ist. Die üblichen Kontrollversuche führten zu demselben Resultat.

Aufserdem wurde bei weiterem Erhitzen bis 306° ein neuer konstanter Wert erhalten.

Versuch:

Vorige Substanz bei 306—315° 0.5446 g.

Nach 4 Stunden bei 331° konstant.

Erhitzen bei 398° konstant.

Erst beim Erhitzen zu 500—600° wurde das reine hellgraue Metall in gesinterter Form erhalten, 0.5288 g.

Ursprünglich nahm ich an, dafs das Oxyd irgendwie verunreinigt sei, ohne dafs ich dies aber analytisch nachweisen konnte. Nun ist aber bekannt, dafs Kobalt Wasserstoff aufzunehmen vermag.[1] Wenn man mit dieser Überlegung die Resultate betrachtet, so ergibt sich, dafs man in dem ersten Fall CoH_3 mit 95.11 % Kobalt (berechnet 95.11 %), und in dem zweiten Fall CoH_2 mit 97.10 % Co (berechnet 96.70 % Co) erhalten hätte, während über 400° dann der Wasserstoff wieder abgegeben wird. Wir erhalten dann eine hellgraue, gesinterte Masse, während vorher die Wasserstoffverbindung schwarz ausgesehen hat. Eine nähere Untersuchung der Frage, ob diese Verbindungen tatsächlich entstanden sind, würde mich zu weit geführt haben und mufs deshalb aufgeschoben werden. Da diese Wasserstoffverbindungen aufserordentlich oxydationsfähig sind, so dafs schon bei ganz geringer Temperaturerhöhung Oxydation an der Luft eintritt, so mufste man die Masse im Ofen stets völlig erkalten lassen. Da nun das Nickel diese Eigenschaft in noch höherem

[1] *Am. Chem. Journ.* **22**, 301.

Mafse (ganz besonders aber das Eisen, wie sich später zeigen wird) besitzt, so ist es mir bei diesen Metallen nicht gelungen, die entsprechende Wasserstoffverbindung herzustellen.

Eisenoxyd.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens dient gewöhnlich das Eisenoxyd, das durch gelindes Glühen des gefällten Hydroxyds erhalten wird. Die Reduktionstemperatur des so entstandenen Eisenoxyds wurde von mir in Übereinstimmung mit Müller (l. c.) bei 287° gefunden.

Moissan,[1] der das durch Calcinieren des Oxalates erhaltene Oxyd, das bei 330° reduziert wurde, benutzte, wies nach, dafs bei der Reduktion zuerst das Eisenoxyduloxyd, und dann das Eisenoxydul in stark pyrophoren Zustand gebildet wird. Auch das hierauf entstandene metallische Eisen ist stark pyrophor, bis es bei einem Erhitzen auf 600—700° diese Eigenschaft verliert und in hellgraues, metallisches Eisen übergeht.

Nach Wright und Luff (l. c.) soll die Reduktion bei höchstens 245° stattfinden. Dagegen konnte ich nach $4^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 283° keinen Gewichtsverlust konstatieren. Andererseits wurde die Moissansche Wahrnehmung der Bildung niederer Oxydationsstufen bestätigt gefunden.

Versuch:

Angewendet: 0.4681 g Fe_2O_3.

$1^1/_2$	Stunden	bei	293°	0.4644 g
$1^1/_4$	„	„	298°	0.4594 g
2	„	„	298°	0.4544 g
1	Stunde	„	298°	0.4542 g (konstant).

Wir haben in der neuen, schwarz gewordenen Substanz 72.15% Eisen, während das Oxyduloxyd 72.40% enthält.

Differenz 0.25%.

Die Wägung dieses Oxyduloxyds und mehr noch die des nun sich bildenden Oxyduls ist aufserordentlich schwierig, da gewöhnlich an der Luft Oxydation eintritt. Ich suchte dies dadurch zu vermeiden, dafs ich das gebildete Produkt über Nacht in der Wasserstoffatmosphäre erkalten liefs; vor dem Herausnehmen durch Be-

[1] *Ann. Chem. Phys.* [5] **21**, 199.

feuchten der Ausgangsröhre mit Äther stark kühlte und dann rasch auf die Wage brachte. Gewöhnlich gelang es dann, eine Oxydation zu vermeiden, was sich dadurch kennzeichnete, dafs das Schiffchen kalt blieb.

Schon bei 305° beginnt dann die weitere Reduktion.

Versuch:

Nach	2 Stunden	auf	305° 0.4477 g
„	2 „	„	308—315° 0.4353 g
„	$2^1/_2$ „	„	345° 0.4222 g
„	1 Stunde	„	330° 0.4224 g.

0.4222 g würde entsprechen 77.62 % Fe, während der theoretische Wert für FeO 77.77 % beträgt. Differenz 0.15 %.

Bei ca. 370° findet dann die Reduktion zu metallischem Eisen statt. Nach $1^1/_2$ Stunden ergab sich das Gewicht zu 0.4144 g.

Bei 495—500° beginnt die Masse grau zu werden.

Ein $1^1/_2$stündiges Erhitzen auf 580° genügte dann, um 0.3277 g hellgraues Eisen zu erhalten, das die Erscheinung des Sinterns zeigte. Ob wir es hier mit zwei Modifikationen zu tun hatten, oder ob sich vorher eine Wasserstoffverbindung des Eisens gebildet hatte, konnte nicht entschieden werden. Auf jeden Fall aber ist nun das entstandene Eisen bei gewöhnlicher Temperatur beständig.

Manganoxyd.

Die höchsten Oxydationsstufen des Mangans, die Anhydride der Mangan- und Übermangansäure, sowie das Mangantrioxyd werden bei gewöhnlicher Temperatur in flüssigem bezw. gasförmigem Aggregatzustand erhalten. Sie sind aufserordentlich unbeständig und deshalb zu einer Bestimmung völlig ungeeignet. Dagegen läfst sich der Reduktionspunkt des Salzes der Übermangansäure, des Kaliumpermanganats, sehr gut bestimmen.

Bei einer Erhitzung bis 135° ist kein Gewichtsverlust zu bemerken. Bei 142° beginnt dann die Reaktion. Ein sofortiges rasches Erhitzen auf 180° verursacht ein explosionsartiges Zersetzen des Permanganates. Das kommt wohl daher, dafs die Reaktionswärme, die bei der Wasserbildung frei wird, die Temperatur bei dem Oxyd bedeutend erhöht, so dafs momentan Sauerstoff abge-

spalten wird. Geht man allmählich mit der Temperatur in die Höhe, so ist der Reaktionsverlauf gut zu verfolgen.

Versuch:

Angewendet: 0.4280 g $KMnO_4$.

1	Stunde	bei	135°	0.4280 g
$1^1/_4$	Stunden	„	142°	0.4235 g
1	Stunde	„	160°	0.4186 g
1	„	„	160°	0.4092 g
$1^1/_4$	Stunden	„	170°	0.4036 g
2	„	„	170°	0.3916 g
$2^1/_2$	„	„	160°	0.3878 g
1	Stunde	„	160°	0.3876 g.

Die ganze Masse ist braun geworden. An der Luft findet ziemlich rasch Gewichtszunahme statt, da sich Kaliumhydroxyd gebildet hat, so dafs sehr vorsichtig gearbeitet werden mufs.

Die Reaktion verläuft nun nach folgender Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2 = 2\,KOH + 2\,MnO_2 + 2\,H_2O.$$

Es berechnet sich also als Verlust für die Masse im Schiffchen:

$$KMnO_4 : KMnO_4 - [KOH + MnO_2] = 0.4280 : x.$$

$$x = 0.0406 \text{ g; gef. } 0.0404 \text{ g.}$$

Differenz = $-0.49\,\%$.

Bei 183° beginnt dann die Reduktion des gebildeten Mangansuperoxyds. Nach 3 Stunden bis 190° erhielt ich 0.3734 g.

Zu der ganzen Masse wurde jetzt Wasser gegeben und mit Salzsäure titriert. Die gebrauchte Säure entsprach der Menge des gebildeten Kaliumhydroxyds.

Das Mangansuperoxyd nun, das durch gelindes Erhitzen des Nitrates entsteht, wird ebenso, wie der natürlich vorkommende Pyrolusit von 185—190° an reduziert.

Versuch:

Eine Portion des mit verdünnter Salpetersäure und dann mit heifsem Wasser gewaschenen Superoxyds wurde, nachdem das Ganze 2 Stunden bei 140° getrocknet war, im Wasserstoffstrom durch Glühen zu dem grünen Manganoxydul reduziert. Es ergaben sich 81.12 % MnO. Auf Mangan umgerechnet, haben wir ein Superoxyd mit 62.81 % Mn gegenüber dem theoretischen Wert 63.22 %. Da

diese Oxyde besonders leicht Wasser aus der Luft aufzunehmen vermögen, so wurde die Substanz immer rasch in einen Exsikkator mit Phosphorpentoxyd gebracht und dieser evacuiert. Auch die Wägungen wurden nach Möglichkeit beschleunigt.

Versuch:

Angewendet: 0.4009 g MnO_2.

2 Stunden bei 183° — 0.3974 g
2 „ „ 198° — 0.3951 g
2 „ „ 205° — 0.3691 g
$1^1/_2$ „ „ 180° — 0.3659 g
1 Stunde „ 200° — 0.3617 g
$1^1/_4$ Stunden „ 203° konstant.

Die Masse hatte eine hellere Farbe angenommen. Wir haben dadurch ein neues Oxyd erhalten, das Manganoxyd Mn_2O_3, dessen Mangangehalt zu 69.62% berechnet und zu 69.60% gefunden wurde.

Die weitere Reduktion dieses Oxydes erfolgte von 230° an.

Versuch:

Angewendet 0.3617 g Mn_2O_3.

Nach $3^1/_2$ Stunden bei 233° 0.3538 g
„ 1 Stunde „ 278° 0.3500 g
„ 1 „ „ 210° konstant.

Die Masse ist hellgelb geworden. Es ist das Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 entstanden mit 71.94% Mn, berechnet 72.05% Mn. Differenz 0.11%.

Dieses Oxyd bildet sich auch beim lebhaften Glühen der übrigen Oxyde und Hydroxyde des Mangans.

Die Reduktion zu Oxydul beginnt dann bei 296°. Man mufs aber die Masse immer im Ofen erkalten lassen, weil sonst das Oxydul sehr leicht an der Luft oxydiert wird.

Versuch:

Angewendet 0.3500 g Mn_3O_4.

$2^1/_2$ Stunden auf 300° 0.3392 g.

Die Masse hatte eine dunklere Färbung angenommen.

2 Stunden bei 393° 0.3342 g.

Die Masse ist graugrün geworden.

1 Stunde bei 590° 0.3298 g
2 Stunden „ 710—719° 0.3252 g.

Die Masse ist jetzt hellgrün geworden und zusammengesintert. Eine weitere Erhöhung der Temperatur verursachte ein Zusammenschmelzen der Substanz mit dem Porzellanschiffchen. Um dies zu vermeiden, wurde neu hergestelltes Oxydul in einem Magnesiaröhrchen bis auf mindestens 1200° erhitzt, ohne dafs sich das Aussehen der Substanz änderte. Als ich aber die Temperatur so erhöhte, dafs schliefslich mein Heizdraht aus Platin durchschmolz, erhielt ich eine graue Masse, die in verdünnter Schwefelsäure lebhaft Wasserstoff entwickelte. Es ist also möglich, wenn man nur die Temperatur genügend steigert, Manganoxydul zu metallischem Mangan oder zu einer noch unbekannten, noch niedrigeren Oxydationsstufe im Wasserstoffstrom zu reduzieren.

Ersteres gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, dafs Mangan auch metallisch aus wässeriger Lösung abgeschieden werden kann.[1]

Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd kann leicht in reiner Form dadurch erhalten werden, dafs man ein Zinksalz durch Natriumkarbonat fällt und das entstandene basische Zinkkarbonat lebhaft glüht, bis alle Kohlensäure entwichen ist. Ein Erhitzen im Wasserstoffstrom bis 450° hat keinerlei Einwirkung zur Folge. Bei 454° beginnt dann langsam eine Einwirkung des Wasserstoffes.

Versuch:

Angewendet: 0.3410 g ZnO.

1 Stunde	bei	454°	0.3402 g
1 „	„	514°	0.3101 g.

Die Masse, die einen Stich ins gelbliche zeigte, wurde in der Mitte vollkommen weifs.

1 Stunde	bei	493°	0.2916 g
1 „	bis	487°	0.2810 g
1 „	„	600°	0.2693 g.

Die Masse ist jetzt vollkommen weifs geworden. Aus der Menge des angewendeten Zinkoxyds würden sich 0.2727 g Zinkoxyd berechnen. Es haben sich also schon beim Erhitzen bis 600° 1.25% des Metalles verflüchtigt. Erhitzt man jetzt nur 1 Stunde weiter

[1] Vergl. Neumann, Analytische Elektrolyse, S. 134.

bis 670°, so ist ungefähr die Hälfte des Metalles sublimiert. Merkwürdig ist dabei, dafs das gasförmige Zink gegen den Wasserstoffstrom wandert und sich an den kälteren Glasteilchen vor dem Magnesiarohr als weifses Pulver niederschlägt.

Theoretische Überlegungen.

Ähnlich dem klassischen Versuch Debrays über die Dissoziation des kohlensauren Kalkes, haben wir es auch bei den Metalloxyden mit festen Stoffen zu tun, die bei der Dissoziation nur ein Gas liefern. In dem Gasraum wird sich nämlich für jede Temperatur ein Gleichgewicht herstellen, dafs der Gleichung entspricht:

$$\text{Oxyd} \rightleftarrows \text{Metall} + \text{Sauerstoff}.$$

Es sei nun der Partialdruck des Oxyds $= \pi_1$, der Partialdruck des Metalles $= \pi_2$, und der Partialdruck des Sauerstoffs $= p$, so folgt aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$K \frac{\pi_1}{\pi_2} = p.$$

Nun ist $\frac{\pi_1}{\pi_2}$ = konstant, da die aktive Masse fester Substanzen konstant ist. Wir haben also für eine jede Temperatur eine bestimmte Dissoziationsspannung, die unabhängig ist von der Masse des angewendeten Oxyds.

Bringen wir jetzt in den Gasraum Wasserstoff, so wird sich zwischen diesem und dem dissoziierenden Sauerstoff ein Gleichgewicht herstellen, wobei als Reaktionsprodukt Wasser gebildet wird. Dadurch wird der Partialdruck des dissoziierten Sauerstoffs verringert, sodafs aus dem Oxyd neuer nachgeliefert werden mufs, bis nach Einstellung des endgültigen Gleichgewichts der Partialdruck des freien Sauerstoffs der Dissoziationsspannung des Oxyds bei der gegebenen Temperatur entspricht.

Wir bekommen also im Gasraum das Gleichgewicht:

$$p \cdot p_1^{\,2} = K p_2^{\,2}.$$

wobei der Partialdruck des Wasserstoffes $= p_1$. Der Partialdruck des Wasserdampfes $= p_2$ und der Partialdruck des Sauerstoffs bezw. die davon wenig verschiedene Dissoziationsspannung $= p$ ist.

Da nun p für eine bestimmte Temperatur konstant bleibt, so mufs das Verhältnis zwischen dem Druck des Wasserdampfes und

des Wasserstoffes konstant sein, einerlei, ob wir zum Oxyd Wasserstoff hinzuführen, oder zum Metall Wasserdampf hinzubringen, wie dies Deville in dem bekannten Versuch über die Gleichung:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = Fe_3 + 4H_2O$$

nachgewiesen hat.

Andererseits folgert aber auch daraus, da der Druck des Sauerstoffes meist sehr gering ist, dafs wenn man das gebildete Wasser aus dem System entfernt und gleichzeitig immer frischen Wasserstoff zuführt, dafs dann allmählich eine völlige Reduktion des Oxyds zu Metall stattfinden mufs. Bedingung dafür ist nur, dafs wir völlig trockenen und sauerstofffreien Wasserstoff zubringen, und dafs zweitens die Dissoziationsspannung des Oxyds einen nachweisbaren Wert angenommen hat bei einer Temperatur, bei der das Wasser noch nicht völlig dissoziiert ist. Die Tatsache, dafs es mir gelungen ist, Mangan und Zink, die doch eine verhältnismäfsig grofse Verwandtschaft zu Sauerstoff besitzen, auf diese Weise zu reduzieren, berechtigt zu der Annahme, dafs man auch noch Metalle mit gröfserer Verwandtschaft zu Sauerstoff im Wasserstoffstrom zu reduzieren vermag, wenn man nur mit genügend hohen Temperaturen und theoretisch unbegrenzten Mengen Wasserstoff arbeiten könnte.

Ferner beweisen die vorliegenden Versuche, dafs bei Oxyden mit mehreren Oxydationsstufen der Sauerstoffdruck der verschiedenen Oxydationsstufen von Stufe zu Stufe variiert. Wir haben es also bei diesen Oxyden, ähnlich wie bei krystallwasserhaltigen Salzen mit einer stufenweisen Dissoziation zu tun, und zwar wird dabei natürlich die Stufe mit dem höchsten Sauerstoffgehalt zuerst reduziert. Steigert man dann die Temperatur, bis wieder eine Einwirkung des Wasserstoffs erfolgt, so erhalten wir dann die Reduktion der zweiten Stufe zur dritten und so fort, bis wir endlich das Metall selbst erhalten.

Die elektromotorische Kraft eines umkehrbaren elektrochemischen Prozesses ist nun das Mafs der maximalen äufseren Arbeit, so dafs sie uns direkt die Affinitätsgröfse der betreffenden Reaktion liefert.[1] Nun ist von Wilsmore[2] bei gewöhnlicher Temperatur die Potentialdifferenz der Kombination Hg | HgO in norm. KOH gegen eine Kalomelelektrode gemessen worden. Auf eine Wasserstoff-

---

[1] Nernst, Theoret. Chemie, 3. Aufl., S. 654.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 325.

elektrode in Lösung von normaler OH-Konzentration umgerechnet, ergab sich eine Potentialdifferenz von +0.700 Volt im Mittel, d. h. wir müfsten beim Zusammenbringen von Quecksilberoxyd (und noch viel mehr bei dem von edleren Silber) mit Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Reduktion erhalten. In Wirklichkeit wird aber die Reaktionsgeschwindigkeit durch den chemischen Widerstand so erheblich verzögert, dafs die in der zur Verfügung stehenden Zeit gebildete Menge Wasser praktisch gleich Null ist. Da wir es bei unserer Reaktion mit denselben Komponenten zu tun haben, wie bei einem Knallgasgemisch, so sollte man erwarten, dafs ebenso wie dort auch hier erst bei ziemlich hohen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit so grofs würde, dafs merkliche Wasserbildung eintritt. In Wahrheit findet aber schon bei geringer Temperaturerhöhung (beim Silberoxyd auf 34°) deutlich Reduktion statt. Man könnte nun annehmen, dafs von dem Oxyd als Katalysator eine beschleunigende Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeübt wird. (Katalyse durch vielleicht vorhandene Spuren metallischen Silbers in unserem Fall ist ausgeschlossen, weil dieses erst bei 250°[1] auf reines Knallgas katalytisch einwirkt.) Um dies zu untersuchen, leitete ich bei ungefähr 70° trockenes Knallgas, das in einem Voltameter durch Elektrolyse von Natronlauge mit Nickelblech als Elektroden entwickelt wurde, 15 Stunden über Silberoxyd. Das gebildete Wasser wurde in einer spiralig aufgerollten, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Glasröhre absorbiert und deren Gewichtszunahme bestimmt. Am Schlusse des Versuches wurde noch einige Zeit reiner Wasserstoff durch den Ofen geleitet und die Temperatur erhöht, um alle Spuren Wasser zu entfernen. Dann liefs ich den Ofen erkalten und schickte $^1/_2$ Stunde einen trockenen Luftstrom hindurch.

Als Resultat ergab sich:

Gewichtsverlust des Oxyds = 0.1371 g.

Diesem würde entsprechen 0.1544 g Wasser.

Gewichtszunahme des Absorptionsgefäfses = 0.1354 g.

Es wurde also 1.23 % Wasser zu wenig gefunden.

Ein Kontrollversuch mit reinem Wasserstoff ergab bei derselben Temperatur:

Gewichtsverlust des Oxydes = 0.0964 g. Berechnet für Wasser = 0.1085 g. Gewichtszunahme des Absorptionsgefäfses durch Auf-

---

[1] Berliner, *Wied. Ann.* 35.

nahme von Wasser = 0.0737 g. Dabei wurden 32.17 % Wasser zu wenig gefunden. Die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Wert des Wassers erklärt sich daraus, dafs infolge der Reaktionswärme bei der Wasserbildung die Temperatur lokal so erhöht wird, dafs sich infolge der höheren dann herrschenden Dissoziationsspannung molekularer Sauerstoff bildet,[1] ohne dafs momentan genügend Wasserstoff zugegen wäre, der dies verhindern würde. Bei Anwendung von Knallgas ist Wasserstoff in so geringer Konzentration zugegen, dafs eine wesentliche Temperaturerhöhung nicht eintritt. Wenn diese Annahme berechtigt war, mufste, wenn man bei höherer Temperatur arbeitete, eine noch gröfsere Gewichtsdifferenz auftreten. Ich habe deshalb den Versuch bei 90° wiederholt.

Bei Anwendung von Knallgas erhielt ich:

Gewichtsverlust des Oxydes = 0.1078 g. Berechnet für Wasser = 0.1213 g.

Gewichtszunahme des Absorptionsgefäfses = 0.1016 g.

Differenz zwischen berechneten und gefundenen Gewicht des Wassers = 16.32 %.

Auf jeden Fall ergibt sich aus obigen Versuchen, dafs eine katalytische Wirkung bei der Reduktion des Silberoxyds und der Metalloxyde nicht stattfinden kann. Als Erklärung dessen, dafs der bei so niederer Temperatur immerhin in sehr geringer Konzentration befindliche Sauerstoff (Die Dissoziationsspannung des Oxydes soll bei ca. 200° noch nicht 15 mm Quecksilber betragen)[2] mit Wasserstoff merklich reagiert, während doch bei einem Knallgasgemisch unter denselben Bedingungen keine wahrnehmbare Wasserbildung stattfindet, obgleich hier der Druck des Sauerstoffs $^1/_3$ Atmosphäre beträgt, bleibt demgemäfs nur übrig, dafs sich bei Silberoxyd atomistisch abgeschiedener Sauerstoff mit Wasserstoff vereinigt, während sonst Sauerstoffmoleküle reagieren. Eine merkliche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, wie es Erdmann[3] bei Einwirkung von Wasserstoff auf Rubidiumdioxyd annimmt, findet nicht statt, denn ich leitete, als ich bei 35—37° reduzierte, den Gasstrom in Titansäurelösung, ohne eine Spur von Gelbfärbung zu erhalten, trotzdem dieses Reagenz aufserordentlich scharf für Wasserstoffsuperoxyd ist.

[1] Vergl. auch Frenzel, Fritz und V. Meyer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2515.

[2] Joulin, *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] **19**, 345.

[3] *Ann. Chem.* **294**, 68.

Analytische Bestimmung der Metalle nebeneinander auf Grund ihrer verschiedenen Reduktionstemperaturen.

Aus den obigen Versuchen über die Reduzierbarkeit der Metalloxyde bei verschiedenen Temperaturen folgt naturgemäfs, dafs diese Methode zur präparativen Darstellung der Metalle oder niedriger Oxyde aus höheren Oxydationsstufen dienen kann. Aufserdem läfst sich, wie bei dem Bleioxyd nachgewiesen wurde, bei einem Gemisch verschiedener Oxydationsstufen desselben Metalls der Gehalt dieses Gemisches an einer oder mehrerer solcher Stufen dadurch bestimmen, dafs man immer eine nach der anderen reduziert und aus dem Gewichtsverlust diesen Gehalt berechnet. Drittens aber kann man, worauf mich Herr Professor Nernst sofort aufmerksam machte, auf dieselbe Weise auch verschiedene Metalle, die als Oxyde erhalten wurden, nebeneinander bestimmen, vorausgesetzt, dafs das nach der Reduktion entstandene Produkt nicht bei derselben Temperatur flüchtig ist, wie dies z. B. bei der Reduktion zu metallischem Quecksilber der Fall ist, wenn man nicht so lange erhitzen will, bis auch dieses mit überdestilliert ist.

Müller hat eine ähnliche Bestimmung durch Feststellung des in einem abgeschlossenen System verbrauchten Wasserstoffes versucht, der in feuchtem Zustand angewendet wurde. Dies ist aber nur bei den sich verhältnismäfsig leicht reduzierenden Metallen angängig, da bei den Metallen, die eine gröfsere Verwandtschaft zu Sauerstoff haben, trockener Wasserstoff angewendet werden mufs.

Dafs meine analytischen Bestimmungen hinreichende Genauigkeit besitzen, mögen einige Analysen, bei denen Kupfer neben anderen Metallen bestimmt wurde, beweisen.

Kupfer und Zink.

0.3162 g Elektrolytkupfer wurde zusammen mit 0.2512 g chemisch reinem, gut geglühtem Zinkoxyd in Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbad eingedampft. Das erhaltene Salzgemenge wurde vorsichtig bis zum lebhaften Glühen erhitzt. Das erhaltene Produkt, das aus Kupferoxyd und Zinkoxyd bestand, besafs ein Gewicht von 0.6474 g.

Nun wurde $2^1/_2$ Stunden allmählich mit der Temperatur bis 300° steigend im Wasserstoffstrom erhitzt und dann wieder gewogen. Es ergaben sich

0.5680 g.

Nach einem einstündigen weiteren Erhitzen ergab sich Gewichtskonstanz. Der Gewichtsverlust betrug also

0.0794 g.

Es entsprach dies dem vom Kupferoxyd abgegebenen Sauerstoffgehalt, so dafs sich die Menge Kupfer zu

$$x = \frac{0.0794 \cdot 63.6}{16} = 0.3156 \text{ g}$$

berechnet.

Angewendet waren 0.3162 g. Differenz mithin $-0.19\,\%$.

Kupfer und Eisen.

0.6184 g Kupfer und 0.2978 g reiner Eisendraht wurden in Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbad eingedampft. Das Salzgemenge wurde mit Wasser aufgenommen und durch einige Tropfen Salpetersäure völlig oxydiert. Dann wurde mit Natronlauge in geringem Überschufs gefällt und die Masse erst mit kaltem und dann mit heifsem Wasser dekantiert, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagierte. Nun wurde der Niederschlag aufs Filter gebracht, getrocknet, und nachdem das Filter für sich eingeäschert war, die Gesamtmasse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Es ergaben sich

1.1994 g.

Diese Menge wurde unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis 260° 3 Stunden im Wasserstoffstrom erhitzt.

Nach dem Erkalten und längerem Verweilen im evakuierten Exsikkator ergaben sich

1.0437 g.

Nach weiterem $^3/_4$ stündigem Erhitzen bei derselben Temperatur ergab sich Gewichtskonstanz. Der Gewichtsverlust betrug also:

0.1557 g.

Dies ist der Sauerstoffverlust des Kupferoxyds. Wir erhalten also für Kupfer

$$x = \frac{0.1557 \cdot 63.6}{16} = 0.6189 \text{ g.}$$

Die Differenz zwischen dem gefundenen und angewendeten Wert beträgt mithin

$+ 0.08\,\%$.

Ein dreistündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom bis 600° ergab dann

0.9159 g.

Wir haben also 0.2975 g Eisen erhalten. Differenz zwischen angewendeter und gefundener Menge

$-0.10\,\%$.

Kupfer und Nickel.

Wenn man das im Wasserstoffstrom reduzierte Nickel im Sauerstoffstrom bis zur Rotglut erhitzt, bildet sich das grüne Nickeloxydul.

Versuch:

Angewendet 0.1906 g Nickel, hergestellt durch Reduktion von reinem Nickeloxyd. Dieses Metall, $^3/_4$ Stunden im Sauerstoffstrom bis zur Rotglut erhitzt, gab

0.2504 g.

Weiteres Erhitzen lieferte

0.2500 g.

Dies entspricht 78.62 % Nickel, während sich für das Oxydul theoretisch 78.59 % Nickel ergibt. Differenz 0.03 %.

Es wurden nun 0.4113 g reduziertes Kupfer mit 0.1425 g bei nicht zu hoher Temperatur reduziertem Nickel innig gemischt und im Sauerstoffstrom bis zur Rotglut eine Stunde erhitzt. Es ergaben sich

0.6960 g.

Diese Mischung wurde nun 12 Stunden bei 185° im Wasserstoffstrom reduziert. Danach fanden sich

0.5923 g.

Der Sauerstoffverlust des Kupfers war mithin

0.1037 g.

Es wurden also für Kupfer gefunden

$$x = \frac{0.1097 \cdot 63.6}{16} = 0.4122.$$

Angewendet 0.4113. Differenz = 0.0009 g = 0.21 %.

Bei der Reduktion in der Rotglut ergaben sich dann

0.5540 g.

Für Nickel wurde also gefunden

0.1418 g.

Angewendet 0.1425 g. Differenz = −0.0007 g = −0.49%.

Kupfer und Silber.

Von dem früher erhaltenen Silberoxyd wurden 0.5676 g mit 0.1785 g Kupferoxyd innig gemischt und dann 7 Stunden mit allmählich steigender Temperatur bis 120° im Wasserstoffstrom erhitzt.

Es ergab sich dann Gewichtskonstanz zu

0.7069 g.

Der Sauerstoffverlust des Silbers betrug also

0.0392 g,

oder für Silber umgerechnet ergibt sich

$$x = \frac{0.0392 \cdot 215.86}{16} = 0.5286\ \text{g}$$

Silber. Der theoretische Wert beträgt

0.5284 g.

Differenz = +0.0004 g = +0.08%.

Die völlige Reduktion durch Glühen lieferte

0.6710 g,

d. h. wir bekommen 0.1422 g Kupfer gegenüber dem theoretischen Wert 0.1426 g.

Differenz = −0.0004 g = −0.28%.

Wenn man eine Lösung von Kupfer- und Silbersalzen durch chlorfreie Natronlauge fällt, so wird man die Bestimmung in der Weise ausführen, dafs man die gut ausgewaschene und getrocknete Fällung einfach an der Luft glüht und dann die Menge wägt. Wir haben dabei das Silber schon reduziert. Der Gewichtsverlust im Wasserstoffstrom läfst nun die Menge Kupfer berechnen.

Zusammenfassung.

Bei der Untersuchung über die Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom haben sich folgende Resultate ergeben:

1. Die Reduktion eines jeden Metalloxydes beginnt bei einer ziemlich bestimmten Temperatur, der Reduktionstemperatur.
2. Bei verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalls wird erst die höchste, dann bei einer höheren Temperatur die nächst tiefere Stufe reduziert, und so fort (vgl. nachstehende Tabelle).

Silber . . .	Ag_2O – 34°	Ag_4O – 63°		
Kupfer. . .	CuO – 150° (199°)			
Quecksilber .	H_2O: gelb 75° | rot 140°			
Blei . . .	PbO_2 – 189°	PbO – 211°	Pb_2O – 235°	
Kadmium. .	CdO – 282°			
Nickel . . .	Ni_2O_3 – 188°	Ni_3O_4 – 198°	NiO – 230°	Ni_2O – 339°
Kobalt. . .	Co_2O_3 – 182°	Co_3O_4 – 207°	CoO – 228°	
Eisen . . .	Fe_2O_3 – 287°	Fe_3O_4 – 305°	FeO – ca. 370°	
Mangan . .	MnO_2 – 185°	Mn_2O_3 – 230°	Mn_3O_4 – 296°	MnO – ca. 1300°
Zink . . .	ZnO – 454°			

3. Die Reduktionstemperaturen der Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Bleis, Kadmiums, Nickels, Kobalts, Eisens, Mangans und Zinks wurden bestimmt und der Verlauf der Reduktion nachgewiesen.
4. Die Art, wie der Wasserstoff auf die Oxyde derjenigen Metalle einwirkt, deren Verwandtschaft zu Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur geringer ist, als die des Wasserstoffs, wurde beim Silberoxyd untersucht. Es ergab sich, dafs durch das Oxyd keine spezifisch katalytische Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeübt werden kann, da es auf ein Knallgasgemisch, in dem doch der Druck des Sauerstoffs gegenüber der Dissoziationsspannung des Oxyds bei dessen

Reduktionstemperatur viel bedeutender ist, nicht katalytisch beschleunigend einwirkt. Man mufs daher wohl annehmen, dafs sich bei der Reduktion des Silberoxyds der Wasserstoff mit dem vom Oxyd atomistisch abgeschiedenen Sauerstoff vereinigt.

5. Auf Grund der verschiedenen Reduktionstemperaturen wurde eine analytische Bestimmung einzelner Metalloxyde nebeneinander ausgeführt, nämlich:

   Kupfer—Zink;
   Kupfer—Eisen;
   Kupfer—Nickel;
   Kupfer—Silber.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor NERNST, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, für die trefflichen Ratschläge und das stete Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu dürfen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1903.

Die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid

in Rücksicht auf die Beziehung von Stromdichte und Stromausbeute.

Von

A. Appelberg.

Mit 10 Figuren im Text.

Einleitung.

Von den verschiedenen Arbeiten über die geschmolzenen Salze, die im Züricher Elektrochemischen Laboratorium von R. Lorenz und seinen Schülern ausgeführt sind, bieten diejenigen von Helfenstein[1] und von Auerbach[2] besonderes Interesse für vorliegende Untersuchung. Helfenstein untersuchte die Ursachen, weshalb das Faradaysche Gesetz bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid, ebenso wie von anderen geschmolzenen Salzen in so vielen Fällen scheinbar nicht erfüllt ist; und zwar fand er, dafs die Stromausbeuten von Temperatur, Stromdichte, Elektrodenentfernung, Konstruktion des Apparates abhängig sind. Die Ursachen der Stromausbeuteverluste sind nach ihm die folgenden: Das Blei besitzt die Eigenschaft, sich teils in der Schmelze zu lösen, teils verteilt es sich darin in Gestalt feiner Nebel (sogenannte Metallnebelbildung) und gelangt so durch die Wirbelströmungen der Schmelze teils an die Anode, teils an die Oberfläche des Elektrolyten. Durch besondere Trennungsvorrichtungen der Anode und der Kathode ist es Helfenstein gelungen, diese Fehlerquellen zu beseitigen und die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes auch hier zu beweisen. Helfenstein hat wie Faraday nur die Ausbeuten an der Kathode bestimmt; dagegen hat Auerbach in seiner Arbeit die Stromausbeuten bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbleis auch an der Anode bestimmt und zwar bei verschiedenen Temperaturen. Dabei hat er gefunden, dafs eine gewisse Zeit nötig ist, ehe die Anode sich mit Chlor gesättigt hat, und dafs infolgedessen erst nach einer gewissen Zeit dieselben Stromausbeuten wie diejenigen an der Kathode herauskommen. In-

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 255.

[2] *Z. anorg. Chem.* **28**, 1.

zwischen hat Lorenz[1] in verschiedenen Arbeiten die Theorie des Reststromes bei geschmolzenen Salzen und im Zusammenhang damit die Theorie der Elektrolyse der geschmolzenen Salze überhaupt entwickelt. Die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid ist durch folgende Erscheinungen charakterisiert. Das Metall, welches sich an der Kathode abscheidet, besitzt, wie soeben auseinandergesetzt, die Eigenschaft, sich in der Schmelze zu lösen — vorausgesetzt, dafs die Schmelze nicht vorher mit Blei gesättigt war — und sich teilweise in Gestalt feiner Nebel in der Schmelze zu verteilen. Diese Nebel zeigen sich als schwarze Schlieren, die von dem Regulus aufsteigen und durch Diffusion und mechanische und thermische Wirbelströmungen an die Anode gelangen. Hier verbinden sich dieselben mit dem daselbst in Freiheit gesetzten Chlor (vielleicht unter Mitwirkung eines katalytischen Einflusses der Elektrode als Kontaktsubstanz) nach der Gleichung $Pb + Cl_2 = PbCl_2$. Diese Wiedervereinigung ist eine der Hauptursachen der Stromausbeuteverluste. Auch ein Teil des abgeschiedenen Chlors kann zur Kathode gelangen und dort einen ähnlichen Stromverlust hervorrufen; hingegen ist von Helfenstein nachgewiesen worden, dafs dies weniger in Betracht kommt. In der Arbeit von Sacher[2] ist nachgewiesen, dafs die Metallnebel an der Anode auch als kräftige Depolarisatoren wirken und gleichzeitig daher das Potential der Anode erniedrigt wird. Der Einfluſs, der hierdurch auf die Polarisation ausgeübt wird, ist auch in der Arbeit von O. H. Weber[3] untersucht.

Aus der Erklärung der Stromausbeuteverluste ergibt sich auch eine andere Konsequenz, nämlich die folgende. In einem Apparate, wo die Metallnebel an die Anode gelangen können, mufs die Stromausbeute in einem gewissen Zusammenhang mit der Stromdichte stehen. Wenn eine bestimmte Stromdichte angewendet wird, bedeutet dies nach Faraday, dafs in der Zeiteinheit eine bestimmte Menge von Metall und Chlor an den Elektroden gebildet wird. Nehmen wir an, der Elektrolyt sei mit Nebel vollständig erfüllt, so wird bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Menge von Metall und Chlor in der Zeiteinheit durch Wiedervereinigung verloren gehen. Die Menge, die in der Zeiteinheit an einer chemischen Umsetzung teilnimmt, bezeichnen wir nach Wilhelmy, Arrhenius und van't Hoff

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **22**, 241; **23**, 97; **25**, 436.
[2] *Z. anorg. Chem.* **28**, 385.
[3] *Z. anorg. Chem.* **21**, 305.

die chemische Geschwindigkeit. Wir können also sagen, dafs eine bestimmte Stromdichte, einerseits die Abscheidung einer bestimmten Menge Metall und Chlor verursacht, andererseits der Wiedervereinigung eine gewisse Geschwindigkeit verleiht. Die Änderung der Geschwindigkeit der Wiedervereinigung mit der Stromstärke ist relativ kleiner als die entsprechende Änderung der elektrolytischen Abscheidung. Nach dieser Theorie mufs daher die Stromausbeute mit steigender Stromdichte steigen, natürlich unter der Voraussetzung, dafs die Versuche unter ganz analogen Bedingungen ausgeführt sind. Umgekehrt mufs bei sinkender Stromdichte ein Punkt kommen, bei welchem die Geschwindigkeit der Abscheidung ebenso grofs wird wie die Geschwindigkeit der Rückbildung, und die Stromausbeute mufs daher bei endlichen Stromdichten gleich Null werden. Zu allen diesen Vorgängen gesellt sich, wie schon oben angedeutet, noch der Verlust durch Verdampfung des Metalles aus der Schmelze. Zieht man diesen in Betracht, so mufs die Stromausbeute schon früher gleich Null werden. Wenn sich nun tatsächlich die Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes nach dieser Theorie verhält, so ist dies ein sehr wichtiger Faktor für die Theorie der Zersetzungsspannung der geschmolzenen Salze, worauf SACHER aufmerksam gemacht hat. Man darf nicht vergessen, dafs bei der Bestimmung dieser Zersetzungsspannung in dem elektrolytischen Troge verschiedene Elektrolysierspannungen angelegt werden, wodurch die Stromdichte, und dem entsprechend auch die Stromausbeute variiert wird. Dieses Phänomen kann die Resultate der Untersuchung der Zersetzungsspannung beeinflussen und mufs in Rücksicht genommen werden.

Der Einflufs der Stromdichte auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid, wurde schon von HELFENSTEIN in seiner Arbeit ganz kurz behandelt, aber nur innerhalb gewisser Grenzen von 0.5 bis 3 Amp. AUERBACH hat nur auf den Einflufs der Temperatur bei seinen Ausbeutebestimmungen an der Anode Rücksicht genommen.

Prof. LORENZ stellte mir daher die Aufgabe, diese Lücken auszufüllen, ebenso die Elektrolyse im Zylindertroge und die Elektrolyse von verschiedenen Mischungen etwas näher zu studieren.

Die Behandlung der genannten Gegenstände ist die Aufgabe der vorliegenden Abhandlung.

Erste Abteilung.

Versuche mit geschmolzenem Chlorblei ohne irgend welchen Zusatz.

A. Versuche im V-Rohr.

a) Ausbeutebestimmungen an der Kathode.

Die Versuchsanordnung bei diesen Bestimmungen war im allgemeinen dieselbe wie bei HELFENSTEIN. Nur wurde hier bei den meisten Bestimmungen auch der Widerstand des Troges und die Elektrodenspannung roh gemessen. Aus folgendem Schema ist die Schaltung ersichtlich.

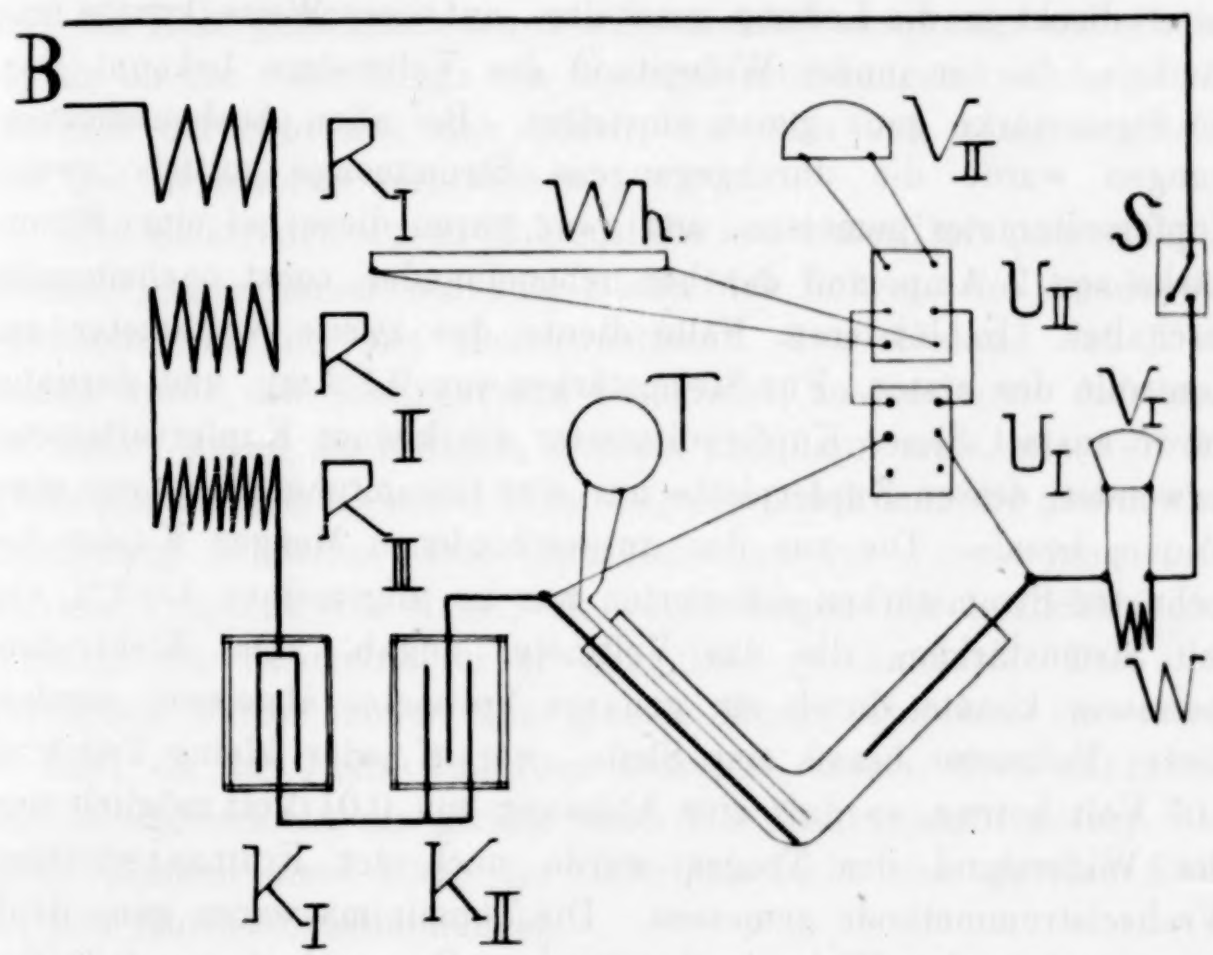


Fig. 1.

Von der Akkumulatorbatterie *B*, aus welcher eine Spannung von bezw. 24, 8 oder 4 Volt entnommen werden konnte, läuft der Strom zuerst durch zwei Regulierwiderstände von bezw. 24 (R_1) und 12 Ω (R_2), dann durch einen Kurbelrheostat R_3 von etwa 1 Ω, durch welchen die feinere Einstellung der Stromstärke möglich wird. Dann geht der Strom durch zwei gewöhnliche Kupfervoltameter K_1 und K_2, gelangt zu der Kathode und durch den elektrolytischen Trog zur Anode, von da aus durch einen genauen Widerstand *W* von

bezw. 1 oder 10 Ω, über welchen ein genaues Voltameter geschaltet ist, weiter durch einen Stromschlüssel S und kehrt nach der Batterie zurück. Von den beiden Elektroden gehen zwei Drähte zu der Wippe U_1, die mit der Wippe U_2 verbunden ist. Durch die Wippe U_2 können die beiden Elektroden, einerseits mit dem Voltameter V_2, andererseits mit einer WHEATSTONschen Brückenkombination Wh verbunden werden. Die Stromstärke wurde durch das Voltmeter V_1, das über einen bekannten Widerstand geschaltet war, gemessen, und zwar wurde 1 Ohm für Stromstärken über 0.5 Amp. verwendet, 10 Ohm dagegen bei niedrigeren Stromstärken, wobei also jeder grofse Teilstrich 0.1 Amp. anzeigte. Bei ganz kleinen Stromstärken von 0.01 Amp. und darunter wurde das Voltmeter direkt in die Leitung geschaltet, auf diese Weise konnte man nämlich, da der innere Widerstand des Voltmeters bekannt war, die Stromstärke ganz genau einstellen. Bei allen Ausbeutebestimmungen wurde die durchgegangene Strommenge mittels zweier Kupfervoltameter gemessen, und zwar waren diese bei einer Stromstärke von 2 Amp. und darüber nebeneinander, sonst nacheinander geschaltet. In letzterem Falle diente das zweite Voltameter zur Kontrolle des ersten. Für Stromstärken von 0.1 Amp. und darunter wurde anstatt dieser Kupfervoltameter ein kleines Kupfervoltameter verwendet, dessen Kupferplatte nur eine Gesamtoberfläche von etwa 25 qcm besafs. Die aus den ausgeschiedenen Mengen Kupfer berechneten Stromstärken differierten nur im allgemeinen 1—2 % von den Stromstärken, die das Voltmeter angab. Die Elektrodenspannung konnte durch ein genaues Voltmeter abgelesen werden. Dieses Voltmeter besafs eine Skala, worauf jeder kleine Teilstrich 0.05 Volt betrug, so dafs eine Ablesung von 0.01 Volt möglich war. Der Widerstand des Troges wurde nach der KOHLRAUSCHschen Wechselstrommethode gemessen. Die Tonminima waren ganz deutlich, so dafs der Widerstand mit einer Genauigkeit von 0.2 Ohm bestimmt werden konnte. Die Temperaturmessung geschah mittels eines Thermoelementes nach LE CHATELIER, von KEISER und SCHMIDT, bestehend aus einem Platin- und Platinrhodiumdraht, die an einem Ende verschmolzen waren. Die beiden Drähte des Thermoelementes waren mittels eines Glasrohres voneinander getrennt und durch ein weiteres, zugeschmolzenes Glasrohr gegen die Einwirkung der Schmelze geschützt, wie dies in der Arbeit von CZEPINSKI[1] angegeben ist.

[1] *Z. anorg. Chem.* **19**, 219.

Der Ofen war von derselben Konstruktion, wie derjenige von HELFENSTEIN, er besteht aus einem trapezförmigen Kasten aus Eisen, der innen mit Asbest ausgekleidet ist. Mittels einer beweglichen Tür kann die Temperatur genau reguliert werden. Als Heizvorrichtung diente ein starker Teclubrenner. Der Zuleitungsschlauch war mit einem Quetschhahn versehen, so dafs die Einstellung derselben Temperatur schnell vor sich gehen konnte. Als elektrolytischer Trog diente ein rechtwinkliges V-Rohr aus schwer schmelzbarem Glas. Die innere Rohrweite betrug 18—20 mm. Da das Rohr oft zersprang, wurde versucht, immer Röhren von demselben Diameter zu verwenden, um eine möglichst grofse Gleichmäfsigkeit bei den verschiedenen Versuchen zu erzielen. Hier sei bemerkt, dafs das Rohr gewöhnlich am Anodenschenkel zersprang, und scheint es, als ob die roten Ringe von Bleioxydverbindungen, welche gerade oberhalb der Schmelze sich bilden, das Glas ein wenig angreifen und das Zerbrechen verursachen.

Die Elektroden waren Kohlenstäbe von 4 mm Durchmesser. Die Kathode ruhte immer auf dem Boden des Rohres, die Anode war gewöhnlich 35 mm vom Boden entfernt. Der Abstand der Elektroden wurde, wie HELFENSTEIN beschreibt, so bestimmt, dafs man die Anode gegen die Kathode anstiefs und dann mafs, wie weit die Elektrode aus dem Klemmer hinausragte, wonach man die gewünschte Entfernung einstellte. Das Chlorblei, das zur Verwendung kam, war ein Präparat von MERK; es wurde wegen der Löslichkeit des Bleis in der Schmelze vorher über Blei geschmolzen. Bei allen Versuchen wurde immer eine gleiche Menge Chlorblei verwendet, so dafs, da das Rohr denselben Diameter besafs, stets die Höhe der Chlorbleischicht die gleiche war. Wie HELFENSTEIN gezeigt hat, spielt nämlich diese Höhe der Chlorbleischicht eine gewisse Rolle bei den Ausbeutebestimmungen.

Der Bleiregulus wurde in folgender Weise behandelt: Zuerst wurde das meiste den Regulus umgebende Chlorblei durch Schlägen und Drücken mittels eines Glasstabes entfernt, worauf das noch anhaftende Chlorblei durch das Hineinbringen des Regulus in heifses Wasser aufgelöst wurde. Nach vollständiger Reinigung wurde der Regulus zwischen Fliefspapier getrocknet, in den Exsikkator gebracht und gewogen. Nachdem jetzt die Bedingungen festgestellt waren, wurde zu den Versuchen geschritten.

Zuerst wurden einige Versuche ausgeführt, um Übung bei der Hantierung des Apparates zu bekommen. Nachher wurden bei einer

Stromstärke von 3 Amp. 4 Parallelversuche gemacht, um zu sehen, wie die Übereinstimmung wird. Als geeignete Temperatur wurde 600° gewählt, und wurde diese Temperatur bei allen späteren Versuchen beibehalten. Der Elektrodenabstand betrug 35 mm. Die Zeit der Elektrolyse war 40 Minuten.

Die gefundenen Stromausbeuten waren die folgenden:

93.2, 93.8, 94.3 und 94.2 %.

Wie man sieht, stimmen diese Werte ziemlich gut überein. Bei diesen Untersuchungen wurde das bei früheren Versuchen zurückgebliebene Chlorblei von neuem verwendet und das zersetzte Chlorblei durch das über Blei geschmolzene ersetzt. Hier sei bemerkt, dafs die schwarzen Metallnebel — nach meiner Erfahrung — bei der Erstarrung der Schmelze nur teilweise wieder in den Regulus gehen, vielmehr andererseits zum Teil in der erstarrten Masse zurückbleiben, was man beim Herausnehmen des Regulus beobachten kann. Dieses Zurückbleiben der Metallnebel mufs eine gewisse Rolle bei den Stromausbeutebestimmungen spielen, und zwar kann man hier eine von den Ursachen zu den schwankenden Werten der parallelen Versuche voraussetzen. Als andere vielleicht noch wichtigere Ursache sind wohl die kleinen Temperaturschwankungen, welche Strömungen in der Schmelze hervorrufen, anzusehen. Ebenso spielt es auch eine gewisse Rolle, ob die Anode bei den vergleichenden Versuchen stets genau die gleiche Lage in der Schmelze einnimmt. Aus diesen Gründen stimmen die Parallelversuche bei den kleinen Stromdichten weniger gut untereinander überein.

Nachher wurde zur Ausführung der Versuchsreihen geschritten. Da Helfenstein schon einige Ausbeuteversuche bei höheren Stromstärken — bis zu 5 Amp. — gemacht und dabei gefunden hatte, dafs die Ausbeutekurve allmählich steigt, boten diese Teile der Kurve kein besonderes Interesse. Dagegen war der Verlauf der Kurve bei kleineren Stromdichten noch nicht untersucht. Die folgende Versuchsreihe zeigt, wie die Stromausbeuten sich auch bei niedrigeren Stromdichten verhalten.

(S. Tabelle, S. 43.)

In der nebenstehenden Kurventafel sind die Stromstärken als Abszissen, die entsprechenden Ausbeuten als Ordinaten eingetragen.

Temperatur = 600°. Elektrodenabstand 35 mm. Zeit 40 Minuten.

Stromstärke	Ausbeute	Mittel	Klemmenspannung
2 Ampère	94.6 %		
	95.7	95.3 %	5.30 Volt
	95.5		
1 „	92.3		
	91.6	92.6	3.40 „
	93.8		
0.5 „	92.7		
	89.7	89.7	2.35 „
	86.7		
0.3 „	87.3		
	79.7	84.1	1.85 „
	85.2		
0.1 „	72.0		
	76.5	72.8	1.43 „
	69.9		
0.05 „	47.9		
	48.6	44.4	0.90 „
	36.6		
0.03 „	19.7	19.7	0.68 „

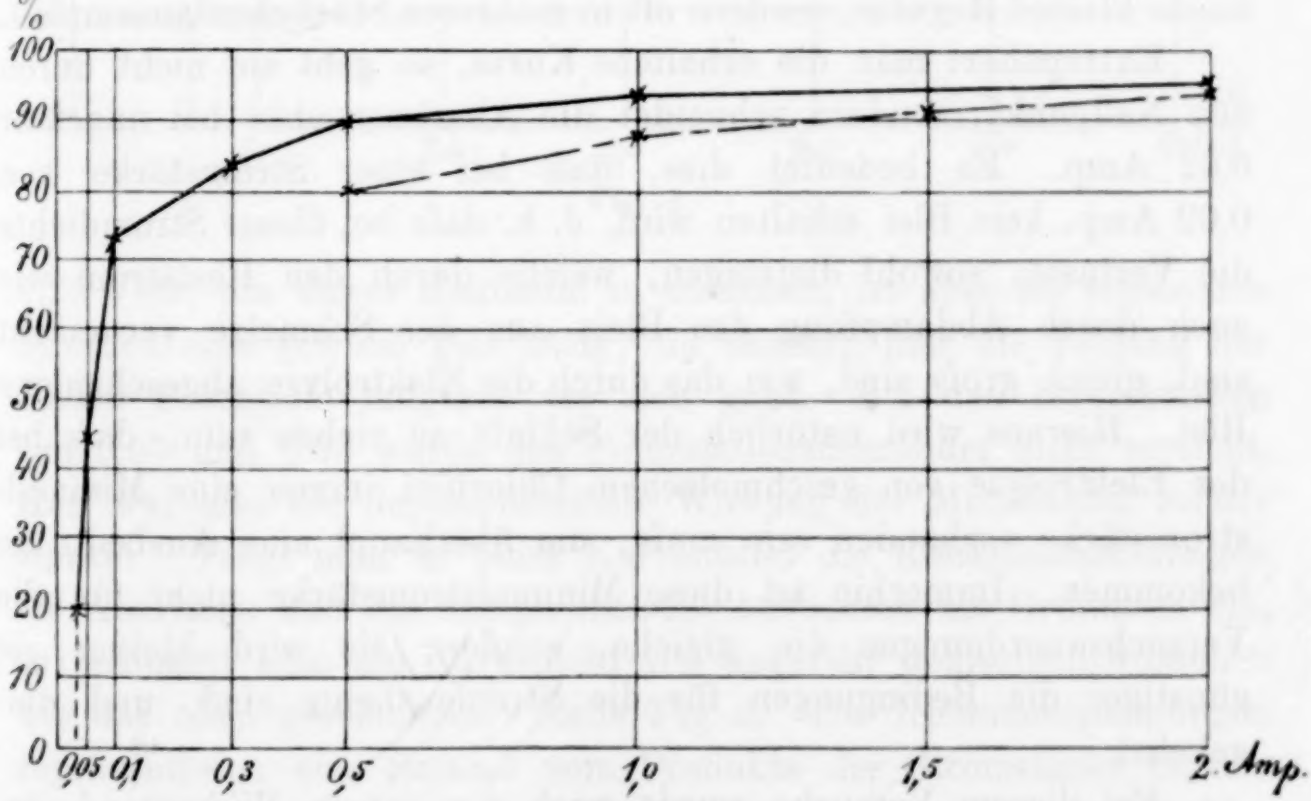


Fig. 2.

An diesem Kurvenbild sieht man ganz deutlich, wie die Stromausbeuten sich bei verschiedenen Stromstärken verhalten. Die untere Kurve ist diejenige, die HELFENSTEIN bei derselben Temperatur gefunden hat. Wie man sieht, liegen seine Werte ein wenig niedriger

als die meinigen. Die Ursache hierzu ist wohl darin zu suchen, dafs die übrigen Versuchsbedingungen, wie die Rohrweite, die Höhe der Chlorbleischicht, die Elektrodendicke wahrscheinlich nicht dieselben waren. Übrigens sei bemerkt, dafs meine Werte als Mittel aus drei Parallelversuchen genommen sind, während diejenigen von HELFENSTEIN einzelne Beobachtungen repräsentieren. Der Wert für die Stromausbeute bei 3 Amp. liegt etwas niedriger als bei 2 Amp. und zwar liegt der Grund wahrscheinlich darin, dafs die Versuche bei 3 Amp. in einem weiteren Rohre und mit etwas dickeren Elektroden ausgeführt wurden, so dafs der erhaltene Wert nicht mit den Werten der Versuchsreihe ganz vergleichbar ist.

Wie aus der Kurventafel hervorgeht, hat also bei niedrigen Stromdichten eine Änderung der Stromstärke eine sehr grofse Einwirkung auf die Stromausbeute. 0.05 Amp. war die niedrigste Stromstärke, bei welcher man arbeiten konnte, denn schon hier war der Bleiregulus so klein — er betrug nur etwa 15 mg — dafs die Genauigkeit der Bestimmung nicht grofs sein dürfte.

Aufserdem werden diese Bestimmungen bei kleinen Stromdichten auch dadurch ungenau, dafs das abgeschiedene Blei sich nicht in einem kleinen Regulus, sondern oft in mehreren Stückchen ansammelt.

Extrapoliert man die erhaltene Kurve, so geht sie nicht durch den Nullpunkt, sondern schneidet die Abszissenachse bei ungefähr 0.02 Amp. Es bedeutet dies, dafs bei einer Stromstärke von 0.02 Amp. kein Blei erhalten wird, d. h. dafs bei dieser Stromdichte die Verluste, sowohl diejenigen, welche durch den Reststrom wie auch durch Abdampfung des Bleis aus der Schmelze verursacht sind, gleich grofs sind, wie das durch die Elektrolyse abgeschiedene Blei. Hieraus wird natürlich der Schlufs zu ziehen sein, dafs bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei immer eine Minimalstromstärke vorhanden sein mufs, um überhaupt eine Ausbeute zu bekommen. Immerhin ist diese Minimalstromstärke nicht für alle Versuchsanordnungen die gleiche, sondern sie wird kleiner, je günstiger die Bedingungen für die Stromausbeute sind, und umgekehrt.

Bei diesem Versuche wurde auch der innere Widerstand des elektrolytischen Troges gemessen und zwar vor jedem Versuch, nach dem die Temperatur des Bades einige Zeit konstant gehalten war. Es wurde immer beinahe derselbe gefunden und schwankte nur zwischen 2.0—2.1 Ohm. Ebenso wurde die Klemmenspannung abgelesen. Diese war bei Stromstärken bis 0.3 Amp. von Anfang an

der Elektrolyse konstant, schwankte nur bisweilen etwas hin und her infolge Störungen im elektrolytischen Troge. Bei 0.3 Amp. und darunter dauerte es eine gewisse Zeit, ehe die Spannung das Maximum erreicht hatte. So z. B. zeigt folgende Serie bei 0.1 Amp. wie die Spannung allmählich ansteigt. Jede fünfte Minute wurde die Klemmenspannung abgelesen: 0 1.05; 5 1.15; 10 1.32; 15 1.35; 20 1.38; 25 1.40. Diese Erscheinung beruht ja darauf, wie Sacher in seiner Arbeit gezeigt hat, dafs ein Polarisationsmaximum sich ausbildet, dessen Wert beinahe konstant ist, nämlich ungefähr

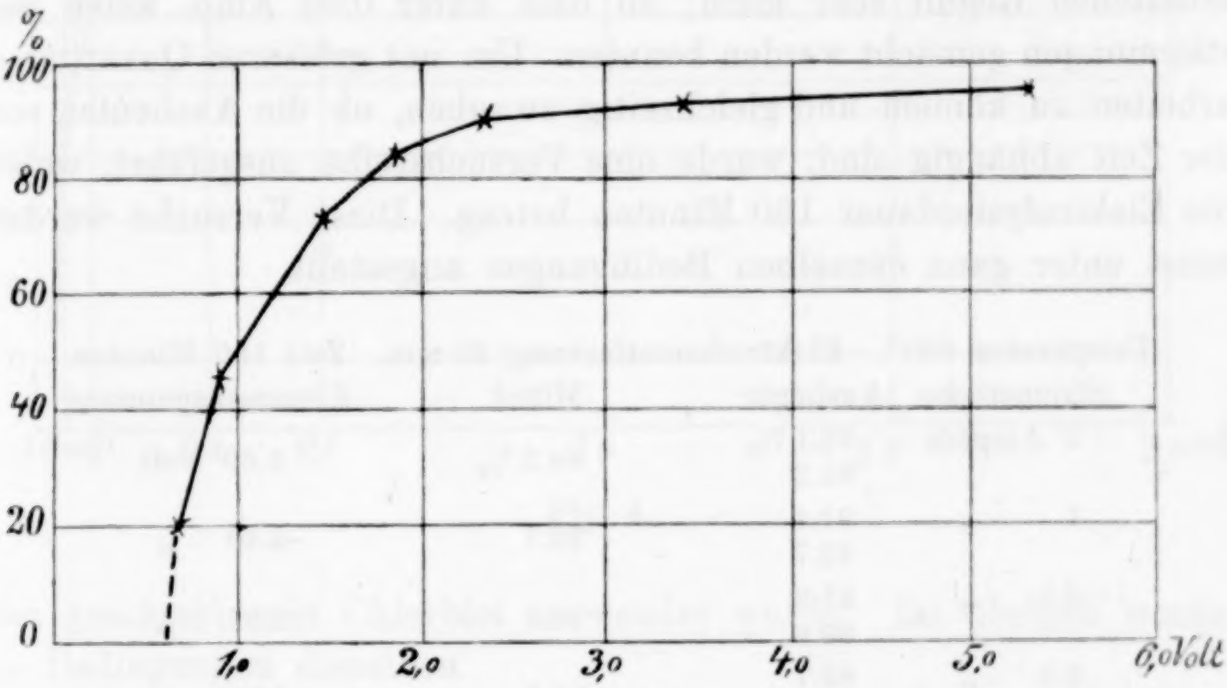


Fig. 3.

1.25 Volt; um dieses Maximum zu erreichen, ist aber bei schwachen Strömen eine gewisse Zeit nötig, da nämlich hier die Bildung der beiden Potentiale langsam vor sich geht. Bei den Stromstärken von 0.05 und 0.03 wurde das Polarisationsmaximum nicht erreicht. Hier war also die depolarisierende Wirkung der Metallnebel relativ stärker. Trägt man in einer Kurventafel die Klemmenspannungen als Abszissen und die entsprechenden Ausbeuten als Ordinaten ein, so bekommt man ein Kurvenbild von ungefähr demselben Aussehen wie das oben gezeichnete. Siehe Fig. 3. Die Klemmenspannungen repräsentieren eine Summe vom Produkte der Stromstärke in den Widerstand und von der Polarisation, also $E = Iw + \varepsilon$. w war hier konstant. Wenn man auch hier die Kurve extrapoliert, so findet man, dafs sie auf einem Abstand von etwa 0.6 Volt die Abszissenachse schneidet, d. h. bei einer Klemmenspannung von 0.6 Volt und einem Widerstand von 2.0 Ohm, d. i. bei einer Polarisation von 0.56 Volt, wird die Stromausbeute gleich Null. Bei dieser Extra-

polation ist die Minimalstromstärke von ca. 0.02 Amp. zu Grunde gelegt, also $0.6 - 0.02 \times 2 = 0.56$. Dieser Wert 0.6 Volt entspricht der Minimalstromstärke von 0.02 Amp. und ist nur gültig unter den hier befolgten und oben genau angegebenen experimentellen Bedingungen. Man kann also hier von einer Minimalspannung sprechen, unter welcher keine Ausbeute zu erhalten ist. Diese Minimalspannung wechselt nach den Versuchsbedingungen und ist nicht mit einer Zersetzungsspannung zu verwechseln.

Wie oben gesagt, waren die bei den niedrigen Stromdichten erhaltenen Reguli sehr klein, so dafs unter 0.03 Amp. keine Bestimmungen gemacht werden konnten. Um mit gröfseren Quantitäten arbeiten zu können und gleichzeitig zu sehen, ob die Ausbeuten von der Zeit abhängig sind, wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, wobei die Elektrolysierdauer 160 Minuten betrug. Diese Versuche wurden sonst unter ganz denselben Bedingungen angestellt.

Temperatur 600°. Elektrodenentfernung 35 mm. Zeit 160 Minuten.

Stromstärke	Ausbeute	Mittel	Klemmenspannung
2 Ampère	93.1 % 95.2	94.2 %	5.60 Volt
1 „	91.4 92.7	92.1	3.40 „
0.5 „	91.2 90.6	90.9	2.35 „
0.3 „	89.7 89.2	89.5	1.94 „
0.2 „	74.2 79.8	77.0	1.70 „
0.1 „	66.2 62.4	64.3	1.44 „
0.05 „	40.6 42.7	41.6	0.83 „
0.03 „	14.5 17.2	15.8	0.58 „

Aufserdem wurden zwei Versuche bei 0.01 Amp. ausgeführt, aber kein Regulus konnte bei diesen Versuchen erhalten werden. Trägt man diese Werte und zum Vergleich die vorher erhaltene Kurve in eine Kurventafel ein (Fig. 4), so findet man, dafs bei den höheren Stromdichten die beiden Kurven sich nahezu decken, dagegen weichen sie voneinander ab da, wo sie sich hauptsächlich krümmen, und decken sich wieder im Gebiete der niederen Stromdichten. Es ist dies wohl nur auf Versuchsfehler zurückzuführen. Wie schon erwähnt, wurde die Chlorbleimasse von einem Versuch zum nächsten verwendet, dies kann vielleicht bei niedrigen Strom-

dichten, wo der Regulus sehr klein ist, Unregelmäfsigkeiten verursachen. Um das zu vermeiden, wurde eine neue Versuchsreihe bei den niedrigen Stromdichten ausgeführt, wobei stets neues über

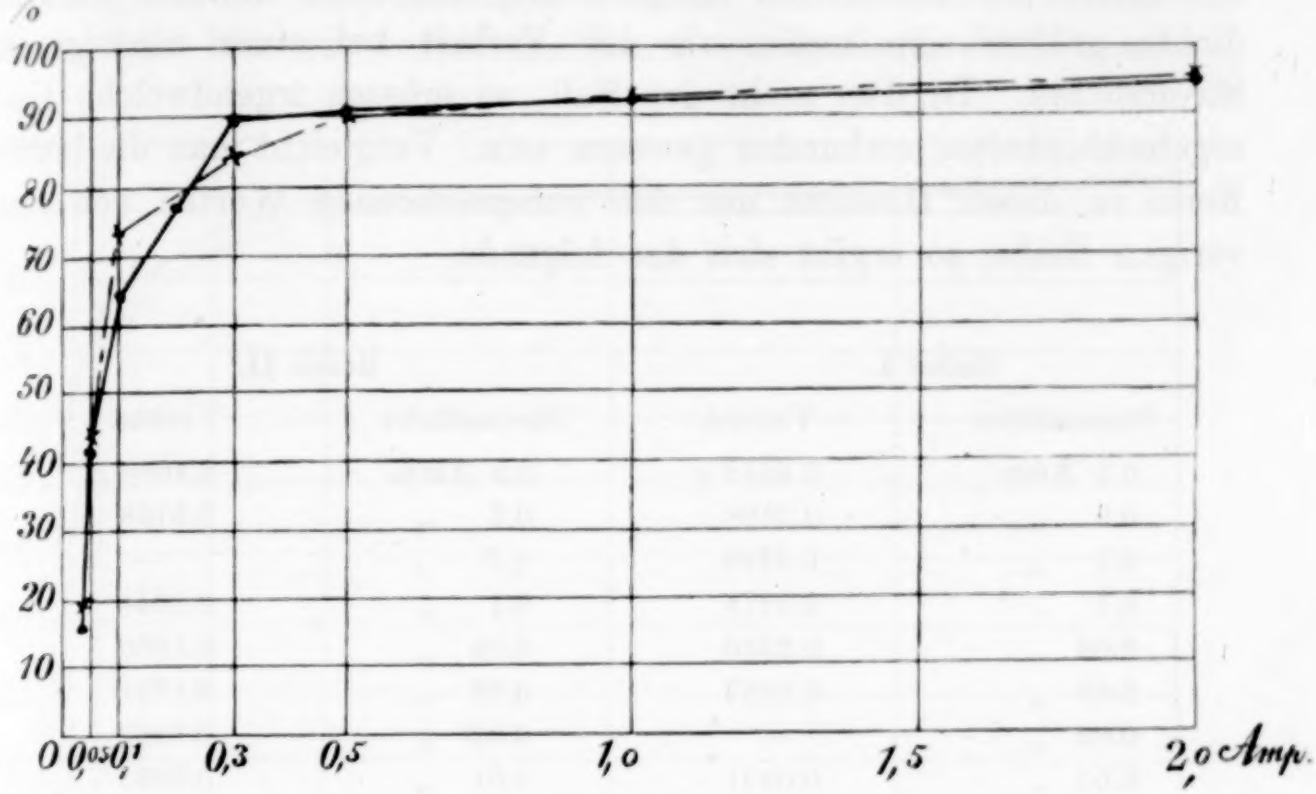


Fig. 4.

Blei geschmolzenes Chlorblei verwendet wurde. Im übrigen waren die Bedingungen dieselben.

Temperatur = 600°. Elektrodenentfernung 35 mm. Zeit 160 Minuten.

Stromstärke	Ausbeute	Mittel	Klemmenspannung
0.3 Ampère	85.8 % 81.9	83.8 %	1.90 Volt
0.1 „	74.9 77.9	76.4	1.43 „
0.03 „	65.6 65.0	65.2	0.84 „
0.05 „	53.3 52.6	53.0	0.57 „
0.02 „	39.9 42.3	41.1	0.49 „
0.01 „	2.0 0.0	1.0	0.45 „

Bei dem ersten Versuche bei 0.01 Amp. wurde ein sehr kleiner Regulus, dessen Gewicht nur 2 mg betrug, erhalten; bei einem zweiten Versuche konnte gar kein Regulus beobachtet werden. Die erhaltenen Mittelwerte liegen — der Wert bei 0.3 Amp. aus-

genommen — höher als die entsprechenden Werte in der vorigen Reihe.

Eine Kontrolle bei allen diesen Versuchen ist diejenige, dafs der Bleiverlust in Gramm ausgedrückt, bei einer höheren Stromdichte gröfser sein mufs, als der Verlust bei einer niedrigeren Stromdichte. Ist dies nicht der Fall, so müssen irgendwelche Unregelmäfsigkeiten vorhanden gewesen sein. Vergleicht man die letzte Reihe in dieser Hinsicht mit den entsprechenden Werten von der vorigen Reihe, so ergibt sich das folgende.

Reihe I.		Reihe II.	
Stromstärke	Verlust	Stromstärke	Verlust
0.5 Amp.	0.4668 g	0.5 Amp.	0.4668 g
0.3 „	0.3368	0.3 „	0.5108
0.2 „	0.4939	0.2 „	—
0.1 „	0.3875	0.1 „	0.2644
0.05 „	0.2560	0.05 „	0.1900
0.03 „	0.2667	0.03 „	0.1721
0.02 „	—	0.02 „	0.1262
0.01 „	0.0991	0.01 „	0.0991

Unter Verlust ist hier die Differenz zwischen der nach dem Faradayschen Gesetze berechneten Menge und der gefundenen angegeben.

Der Wert bei 0.5 Amp. ist in der Reihe II derselbe wie in Reihe I angenommen.

Wie man sieht, verhalten sich die Verluste in der Reihe I ziemlich unregelmäfsig, dagegen in der Reihe II geht es deutlich hervor, wie der Bleiverlust mit sinkender Stromstärke abnimmt. Zwar scheint der Wert bei 0.3 Amp. in Reihe II etwas zu hoch zu sein und dürfte der Mittelwert aus beiden Reihen, d. h. 0.4238 entsprechend einer Stromausbeute von 86.7 % als richtiger betrachtet werden. Trägt man so mit dieser Korrektion die letzte Reihe in die Kurventafel ein, so bekommt man ein Kurvenbild, das im Gegensatz zu dem vorigen recht regelmäfsig verläuft. (Siehe Fig. 5.)

Die Werte bei Stromdichten über 0.3 Amp. sind aus der Reihe II genommen. Die gestrichelte Kurve ist diejenige, welche bei der Stromdauer von 40 Minuten erhalten wurde. Aus dem Vergleich geht hervor, dafs die beiden Kurven ungefähr denselben Verlauf haben. Nur sind die Werte in der letzten Kurve bei den niedrigen Stromdichten etwas höher.

Hier sei nochmals bemerkt, dafs bei allen diesen Ausbeutebestimmungen bei niedrigen Stromstärken schon kleine Schwankungen der Temperatur oder der Stromstärke von bedeutend gröfserer Einwirkung auf die Stromausbeute sind, als bei höheren Stromstärken. Wenn man hier wie vorher die Kurve extrapoliert, erhält man bei

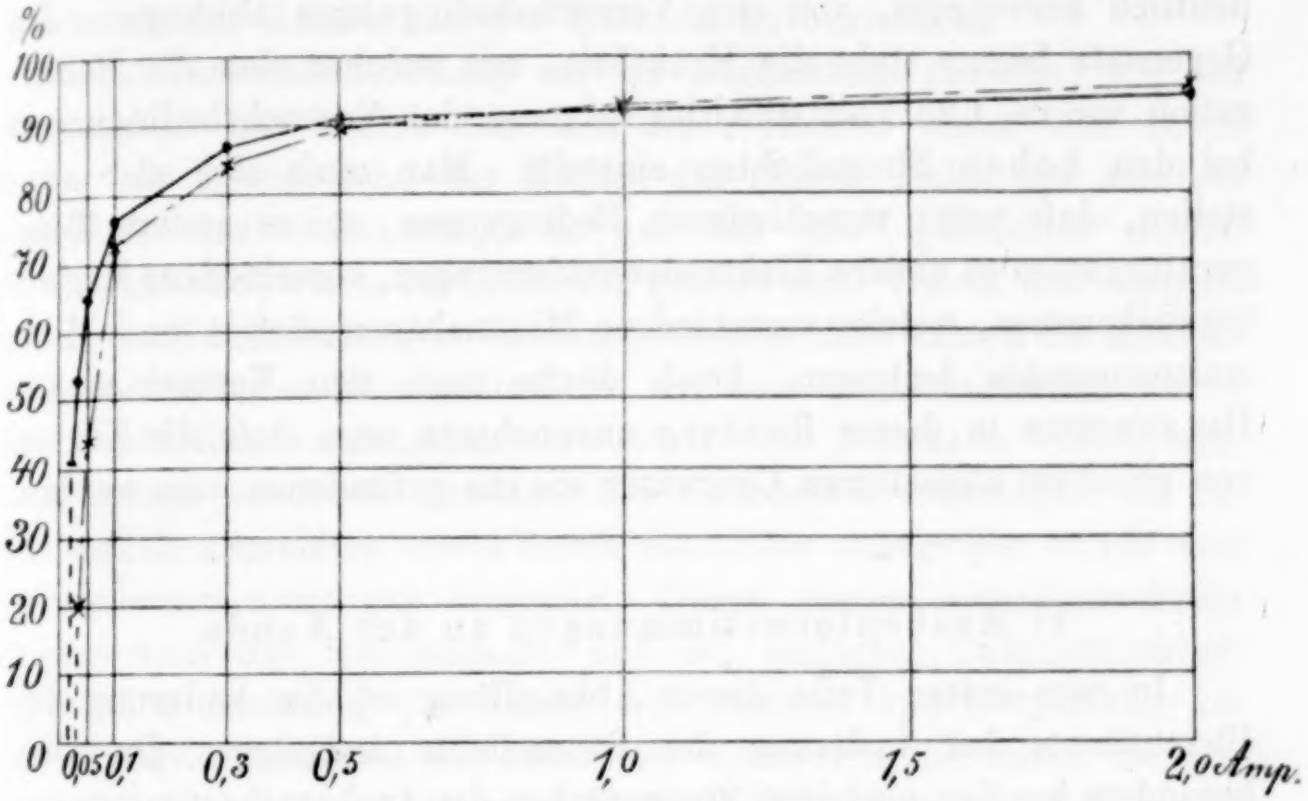


Fig. 5.

dem Schnittpunkt der Abszissenachse die Stromstärke, bei welcher die Ausbeute gleich Null wird, in diesem Falle ungefähr 0.01 Amp. Um die entsprechende Minimalspannung zu finden, tragen wir die Ausbeuten nach der Elektrodenspannung ein. (Fig. 6.)

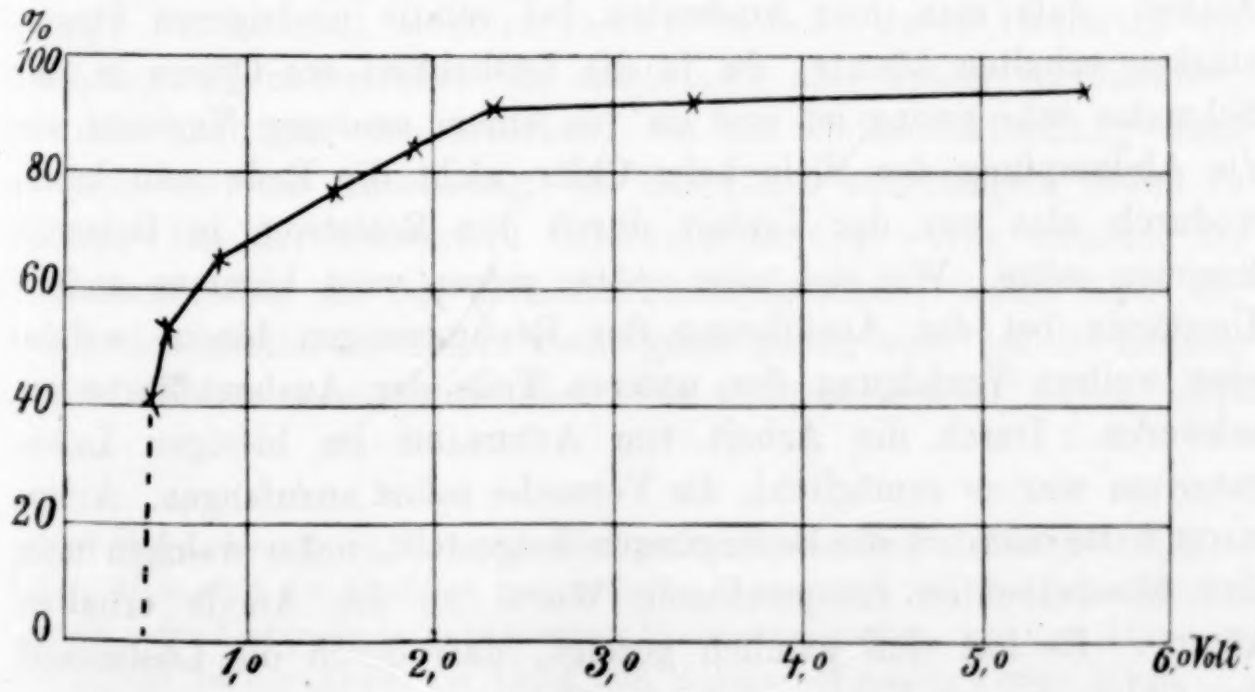


Fig. 6.

Wir bekommen dann eine Spannung von ungefähr 0.45 Volt, oder nach Abzug des Gliedes $i \cdot w$ die Polarisation von 0.43 Volt.

Es dürfte hier noch einmal betont werden, dafs die Werte der Minimalstromstärken und Minimalspannungen keine allgemein gültige Bedeutung haben, sondern, wie aus den angeführten Beispielen deutlich hervorgeht, von den Versuchsbedingungen abhängen. Im Gegensatz hierzu steht die Exaktheit, mit welcher sich die Polarisation von ca. 1.25 Volt unabhängig von den Versuchsbedingungen bei den hohen Stromdichten einstellt. Man mufs sich also vorstellen, dafs unter verschiedenen Bedingungen, sei es andere Temperatur, seien es andere Elektrodenentfernungen, verschiedene Kurven herauskommen, welche verschiedene Minimalstromstärken und Minimalspannungen bedingen. Doch dürfte nach den Versuchen von Helfenstein in dieser Richtung anzunehmen sein, dafs die Kurven von gleichem allgemeinen Charakter wie die gefundenen sein werden.

b) Ausbeutebestimmungen an der Anode.

In dem ersten Teile dieser Abhandlung ist die Änderung der Bleiausbeute bei Änderung der Stromdichte festgelegt. Da aber besonders bei den niedrigen Stromstärken die Ausbeutebestimmungen an der Kathode nicht nur von dem Reststrom, sondern auch von anderen Verlustquellen, wie der Abdampfung des Bleis aus der Schmelze, dann Zurückbleiben der Bleinebel in der Schmelze abhängig sind, so war es von besonderem Interesse, zu wissen, wie die Stromausbeutekurve für die Anode aussieht. Man könnte sich denken, dafs man hier Ausbeuten bei relativ niedrigeren Stromstärken erhalten könnte, da ja die Löslichkeit des Chlors in der Schmelze sehr gering ist und da von einem analogen Verluste wie die Abdampfung des Bleis beim Chlor nicht die Rede sein kann, wodurch also nur der Verlust durch den Reststrom in Betracht kommen sollte. Wie sich aber später zeigen wird, kommen andere Umstände bei der Ausführung der Bestimmungen hinzu, welche eine weitere Verfolgung der unteren Teile der Ausbeutekurve erschweren. Durch die Arbeit von Auerbach im hiesigen Laboratorium war es ermöglicht, die Versuche sofort anzufangen. Auerbach hatte nämlich die Bedingungen festgestellt, unter welchen man den Bleiausbeuten entsprechende Werte an der Anode erhalten könnte. Es hat sich nämlich gezeigt, dafs durch die Löslichkeit des Chlors in der Kohlenanode die Chlorausbeuten zuerst niedriger

als die Bleiausbeuten werden und dafs erst nach der vollständigen Sättigung der Elektrode[1] dieselben Ausbeuten herauskommen. Nach seiner Angabe mufs man daher den Strom zuerst während einer gewissen Zeit durchgehen lassen und erst, wenn die Sättigung der Anode erreicht ist, die Ausbeute bestimmen, um entsprechende Werte an der Anode und der Kathode zu bekommen.

Die Versuchsanordnung war im allgemeinen dieselbe, wie bei AUERBACH. Die beiden Schenkel des V-Rohres waren hier etwas länger als gewöhnlich; das Kühlen des oberen Teiles des Anodenschenkels war nicht nötig, da nur bei 600° gearbeitet wurde. Beide Schenkel waren durch Zapfen geschlossen. Durch den doppeltgebohrten Kautschukzapfen des Kathodenschenkels kamen die Kohlenkathode und das Thermoelement. In dem Anodenschenkel wurde zuerst ein Kautschukzapfen verwendet, wie AUERBACH vorschreibt, aber später wurde ein gewöhnlicher Korkzapfen vorgezogen, da der Kautschuk allmählich etwas durch das Chlor angegriffen wurde und infolgedessen nicht gut fungierte. Durch diesen doppeltgebohrten Zapfen kam die Kohlenanode und ein einfaches Chlorableitungsrohr. Die Dichtung der Anode mit Stanniol und Siegellack, um das Hinausdiffundieren des Chlors zu verhindern, ist durch die Beschreibung und die Abbildung in der Abhandlung von AUERBACH[2] deutlich gemacht. Um das Chlor aufzufangen, wurde eine Jodkaliumlösung verwendet, und es wechselte dabei der Gehalt an Jodkalium je nach der angesetzten Stromstärke, und zwar so, dafs immer genug Jodkalium vorhanden war, um das gebildete Jod aufzulösen. Das Chlorableitungsrohr wurde zuerst in die Jodkaliumlösung, welche sich in einer Retorte befand, deren Bauch in die Höhe ragte, hineingeführt. Es zeigte sich aber später vorteilhafter, bei den niedrigen Stromstärken, wo die Chlorentwickelung ganz schwach war, die Anordnung, um das Chlor aufzufangen, etwas zu ändern. Bei der schwachen Chlorentwickelung wurde nämlich die Jodkaliumlösung in das Glasrohr hinaufgesogen, wobei also der Druck des gebildeten Chlors nicht grofs genug war, um die Lösung in die Retorte zurückzutreiben. Die Chlorabsorption wurde hier-

[1] Vergl. Handbuch der spez. Elektrochemie von Dr. H. DANNEEL. Lfg. 1, S. 24. Hier sind die Einflüsse von gelöstem Wasserstoff auf die Polarisationskapazität der Elektrode in ganz gleicher Weise beschrieben, wie dies AUERBACH und SACHER an der Anode für Chlor und Kohlenstoff nachgewiesen haben.

[2] *Z. anorg. Chem.* **28**, 20.

durch in gewissem Grade verhindert. Ebenso wurde die Schmelze immer bei dieser Anordnung in den Kathodenschenkel etwas hinaufgetrieben, wodurch die Elektrolyse nicht ganz regelmäfsig vor sich gehen konnte. Um diese Unregelmäfsigkeiten zu beseitigen, wurde später eine tubulierte Retorte verwendet. In dem Tubulus war ein durchbohrter Gummizapfen angebracht und durch diesen führte das Ableitungsrohr hinein. Bei den Versuchen wurde zuerst das Rohr in den Tubulus hineingebracht und dann die Retorte mit Jodkaliumlösung gefüllt, so dafs die Rohrspitze über die Flüssigkeit ragte, aber doch so, dafs der Retortenhals mit der Lösung gefüllt war. Auf diese Weise wurden die obengenannten Übelstände vermieden. Nach jedem Versuche wurde die ganze Lösung in der Retorte mit $^1/_{10}$-norm. arseniger Lösung titriert, woraus sich das abgeschiedene Chlor leicht berechnen läfst. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Zuerst wurde ein Strom von 2 Amp. während einer Stunde durchgelassen, wobei das Chlor nicht aufgefangen wurde. Nach dieser Zeit konnte man nach der Erfahrung von AUERBACH sicher sein, dafs die ganze Luftmenge aus dem Anodenschenkel ausgetrieben war und dafs die Sättigung der Anode mit Chlor erreicht war. Der Strom wurde jetzt ausgeschaltet und hierauf wurde eine Kupferplatte in das Kupfervoltameter hineingebracht und das Chlorableitungsrohr in die Retorte hineingeführt. Dann wurde der Strom wieder geschlossen und die Elektrolyse während einer bestimmten Zeit gehen gelassen; nachher wurde wieder ausgeschaltet, eine neue Kupferplatte eingesetzt und wieder elektrolysiert u. s. w. Die Elektrolysierzeit, welche bei diesen Versuchen keine Rolle spielen kann, war nicht dieselbe bei allen Stromstärken, sondern wurde bei den niedrigeren etwas länger gewählt, um genauere Werte zu bekommen.

(S. Tabelle, S. 53.)

Unter 0.03 Amp. konnte nicht mit Genauigkeit gearbeitet werden, da hierbei die Chlorentwickelung so gering war, dafs etwaige Fehlerquellen, welche von Temperaturschwankungen oder von einer nicht vollständigen Dichtung des Korkzapfens herrühren, hier zu viel in Betracht kommen.

Durch diese Versuche ist es zwar nicht gelungen, die niedrigen Teile der Stromausbeutekurve weiter zu verfolgen als bei den vorigen Versuchen, es ist aber die Änderung der Stromausbeute bei Änderung der Stromdichte auch für die Anode festgelegt worden. In der

Temperatur = 600°. Elektrodenentfernung = 35 mm.

Stromstärke	Ausbeute	Mittel	Klemmenspannung
2 Ampère	95.3 %	95.1 %	6.30 Volt
	94.9		
1 „	92.1		
	92.9	92.4	3.80 „
	92.3		
0.5 „	87.3		
	88.6	88.5	2.55 „
	89.6		
0.3 „	79.4		
	81.0	79.9	2.02 „
	79.2		
0.1 „	61.1		
	66.9	66.1	1.51 „
	70.4		
0.05 „	52.2		
	51.7	52.9	1.40 „
	54.8		
0.03 „	37.9		
	39.6	39.4	1.34 „
	40.8		

nachstehenden Kurventafel (Fig. 7) sind die erhaltenen Werte eingetragen und zum Vergleich auch die oben (Fig. 5) erhaltenen Bleiausbeutekurven. Aus diesem Vergleich geht hervor, dafs bei höheren Strom-

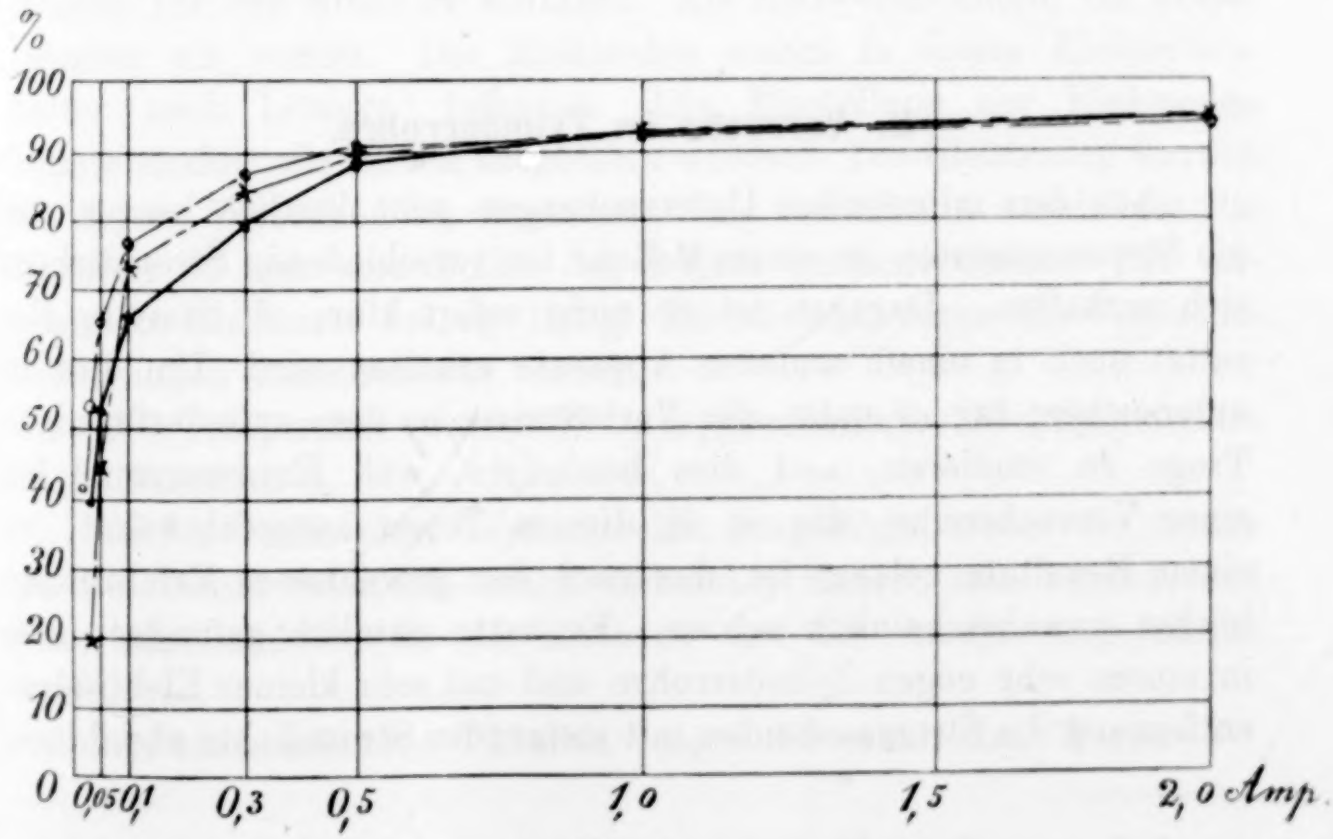


Fig. 7.

dichten beinahe dieselben Werte herauskommen, dagegen bei niedrigen Stromdichten die Ausbeuten in regelloser Weise voneinander differieren. Die Erklärung hierfür liegt wahrscheinlich darin, dafs die Bedingungen, unter welchen die Kurven aufgenommen sind, für die Anode und Kathode nicht ganz dieselben sind.

Der Unterschied liegt in folgendem: Bei der Bestimmung der Bleiausbeute ist die Anode von vornherein nicht mit Chlor gesättigt, bei der Bestimmung der Chlorausbeute ist infolge der vorangegangenen Elektrolyse dies der Fall. Infolgedessen befinden sich die Anoden bei beiden Versuchsreihen in verschiedenen Zuständen, die bei den niedrigeren Stromdichten das Resultat besonders stark beeinflussen werden. Die tatsächlich vorhandene Verschiedenheit in den Zuständen der Anoden ist wahrnehmbar an der Gröfse der Polarisation, welche bei den Bestimmungen der Bleiausbeute einerseits und der Chlorausbeute andererseits bei den Versuchen gemessen werden. Die Polarisation ist nämlich in letzterem Falle infolge der gewählten Versuchsbedingungen fast unabhängig von der Stromstärke, im ersteren Falle aber bei den kleineren Stromdichten davon abhängig. Dies liegt daran, dafs bei der Chlorbestimmung der Gasraum vollständig mit Chlor gefüllt ist und solcherart eine regelrechte Gaselektrode gebildet ist. Auch wenn der Strom ausgeschaltet ist, zeigt infolgedessen das Voltameter lange Zeit eine Spannung von etwa 1.25 Volt an.

B. Versuche im Zylinderrohre.

Aus den mitgeteilten Untersuchungen geht deutlich hervor, wie die Stromausbeuten in einem **V**-Rohr bei verschiedenen Stromdichten sich verhalten. Dagegen ist es nicht sofort klar, ob dasselbe Resultat auch in einem anderen Apparate erhalten wird. Um dies zu untersuchen, lag es nahe, die Verhältnisse in dem zylinderförmigen Troge zu studieren, und dies besonders, weil HELFENSTEIN[1] bei einer Versuchsreihe, die er in diesem Troge ausgeführt hat, zu einem Resultate gelangt ist, das nach den gewonnenen Erfahrungen höchst unwahrscheinlich schien. Er hatte nämlich gefunden, dafs in einem sehr engen Zylinderrohre und mit sehr kleiner Elektrodenentfernung die Stromausbeuten mit steigender Stromdichte abnahmen.

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 295.

Die Erklärung hierfür sollte nach ihm die sein, dafs die Wiedervereinigung von Blei und Chlor in diesem Apparate bei gröfseren Stromdichten sofort vor sich gehen könnte, während bei kleineren Stromdichten eine gewisse Zeit nötig sein sollte, ehe die Wiedervereinigung eintritt, und dafs infolgedessen die Stromausbeuten hier gröfser werden sollten.

Bei den ähnlichen Versuchen, welche angestellt wurden, wird es klargelegt werden, wie HELFENSTEIN zu seinem Resultate gekommen ist. Zuerst aber sind einige Versuche zu nennen, welche in einem schief stehenden Zylinderrohre ausgeführt wurden.

Versuche in einem schief stehenden Zylinderrohre.

Versuchsanordnung.

Der elektrolytische Trog war ein gewöhnliches, schwer schmelzbares Rohr, das an einem Ende zugeschmolzen war. Die Neigung des Rohres war etwa 50° gegen die Ebene des Tisches. Die Rohrweite war dieselbe wie früher, d. h. 18—19 mm. Als Ofen diente hier ein mit Asbest inwendig ausgefütterter Eisenschirm, der in einem Halbkreis gebogen war und mittels einer am Schirm angebrachten Eisenstange an einem Stativ befestigt war. Über den Schirm kam eine durchbohrte Asbestplatte, um den oberen Teil des Rohres vor der Hitze zu schützen. Als Heizquelle diente ein Teclubrenner wie vorher. Die Elektroden waren in einem Elektrodenhalter nach LORENZ[1] befestigt. Die Einstellung der Elektroden konnte analog wie früher ausgeführt werden. Die Elektroden wurden bei diesen Versuchen so eingestellt, dafs sowohl die Anode wie die Kathode 50 mm vom Boden des Rohres entfernt waren. Die angewandte Bleimasse betrug 120 g. Im übrigen waren die Versuchsbedingungen dieselben wie vorher.

Die Temperatur war 600° wie gewöhnlich. Elektrolysierzeit = 40 Minuten.

Zuerst wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, wobei die Anode an der oberen Seite des schief stehenden Rohres sich befand, und dann eine andere, wo die Kathode und die Anode umgetauscht waren.

Die nachstehenden Tabellen zeigen die erhaltenen Werte.

---

[1] Siehe „Elektrochem. Praktikum“ von R. LORENZ, S. 59.

Tabelle I. Anode an der oberen Seite des Rohres.

Stromstärke	Ausbeute	Mittel	Klemmenspannung
2 Ampère	91.8 % 90.8	91.3	4.35 Volt
1 „	88.3 85.7	87.0	2.88 „
0.5 „	80.6 79.2	79.9	2.04 „
0.3 „	76.3 74.6	75.5	1.70 „
0.1 „	60.4 58.6	59.5	1.40 „
0.05 „	42.4 42.8	42.6	0.87 „

Tabelle II. Kathode an der oberen Seite des Rohres.

Stromstärke	Ausbeute	Mittel	Klemmenspannung
2 Ampère	86.3 % 87.0	86.7 %	4.50 Volt
1 „	80.5 80.0	80.3	2.95 „
0.5 „	72.4 71.2	71.8	2.18 „
0.3 „	57.9 55.2	56.6	1.65 „
0.1 „	36.0 36.0	36.0	0.85 „
0.05 „	16.9 17.7	17.3	0.76 „

In nachstehender Kurventafel (**Fig.** 8) sind die beiden Ausbeutekurven eingetragen.

Diese Versuchsreihen zeigen uns, dafs die Stromausbeuten auch in diesem Troge mit sinkender Stromdichte abnehmen, und zwar geschieht es in rapiderer Weise als im **V**-Rohr. Die Ursache davon liegt darin, dafs das mechanische Umrühren hier viel gröfser ist als im **V**-Rohr, ebenso dafs die Schmelze sich schneller mit Blei sättigt, da das abgeschiedene Blei von der Kathode hinabtropft und durch die ganze Schmelze auf den Boden des Rohres gelangt. Der Grund, warum die Ausbeuten in der letzten Reihe niedriger sind, ist darin zu suchen, dafs das Chlor hier durch eine gröfsere Chlorbleimenge und infolgedessen gröfsere Quantitäten von Chlor und aufgelöstem Blei in Berührung kommen und also die Reaktionsgeschwindigkeit der Wiedervereinigung von Chlor und Blei gröfser

wird. Die beiden Kurvenbilder haben übrigens ungefähr dasselbe charakteristische Aussehen wie die früher erhaltenen Ausbeutekurven. Die Klemmenspannungen wurden auch hier beobachtet. Der Widerstand betrug 1.5—1.6 Ohm. Es zeigte sich, dafs das Maximum der Polarisation in der ersten Reihe bei 0.05 Amp., in

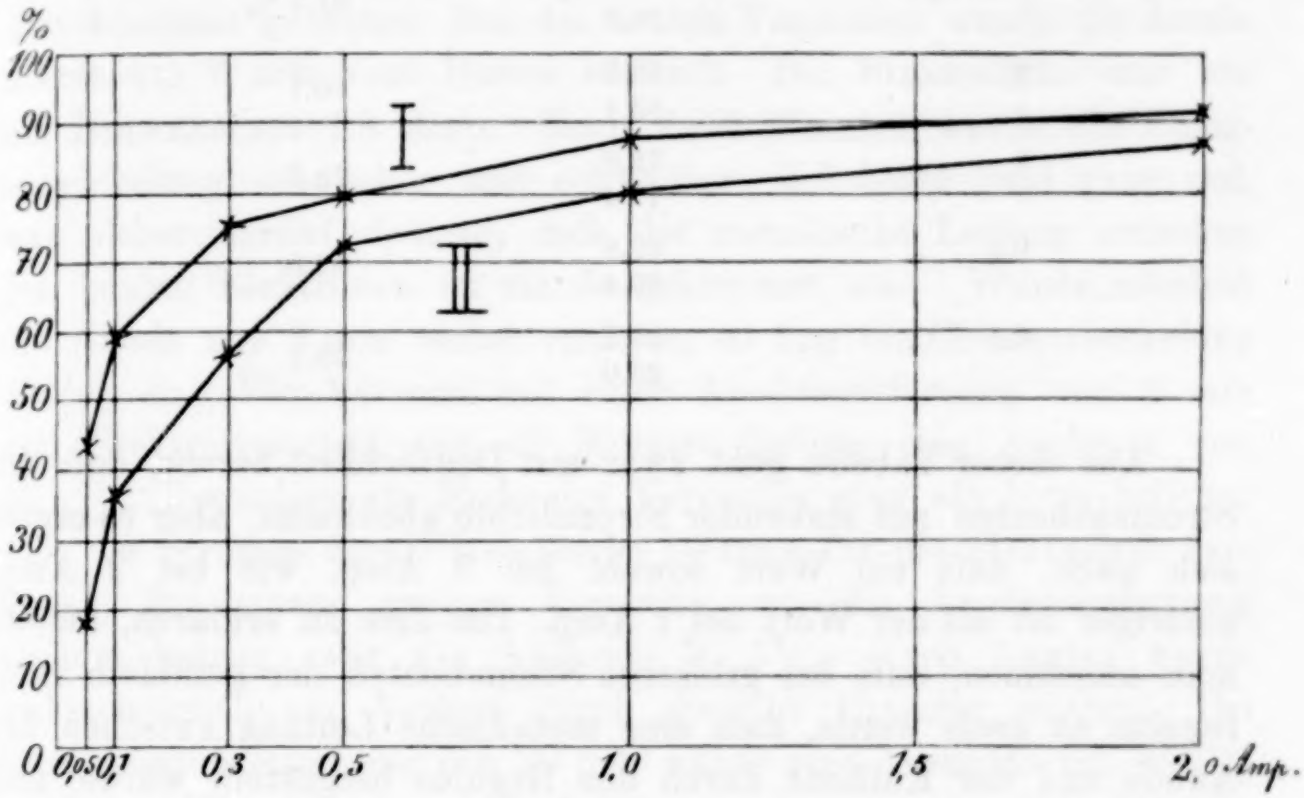


Fig. 8.

der zweiten Reihe bei 0.1 Amp. noch nicht erreicht war. Die depolarisierende Wirkung des Bleis wird hier stärker als im V-Rohr und daher ist eine gröfsere Stromstärke nötig, um das Polarisationsmaximum auszubilden.

Versuche im senkrecht stehenden Zylinderrohre.

Schon durch die im schiefstehenden Zylindertroge gemachten Versuche schien es sehr wahrscheinlich, dafs dieselbe Gesetzmäfsigkeit betreffs der Stromausbeuten bei Änderung der Stromdichte auch bei der Elektrolyse in einem senkrecht stehenden Troge herauskommen würde.

Es wurden zuerst Versuche in dem gleichen Rohre wie bei den vorigen Versuchsweisen gemacht, wobei die Anordnungen dieselben waren. Nur war hier das Rohr senkrecht gestellt und die Kathode ruhte auf dem Boden des Rohres, während die Anode 5 mm vom Boden entfernt war. Durch diese Vorrichtung sollte also eine möglichst grofse Wiedervereinigung von Chlor und Blei

stattfinden können, ebenso wie bei den ähnlichen Versuchen von HELFENSTEIN.

Temperatur = 600°. Zeit = 40 Minuten.

Stromstärke	Ausbeute	Mittel
3 Ampère	87.0 % 76.3	81.7 %
2 „	68.3 85.1	76.7
1 „	79.6 79.4	79.5
0.5 „	69.8 69.4	69.6
0.1 „	35.2 23.0	29.1

Aus dieser Tabelle geht zwar mit Deutlichkeit hervor, dafs die Stromausbeuten mit sinkender Stromdichte abnehmen, aber es ergibt sich auch, dafs ein Wert sowohl bei 3 Amp. wie bei 2 Amp. niedriger ist als der Wert bei 1 Amp. Um dies zu erklären, könnte man annehmen, dafs bei gröfseren Stromdichten der gebildete Bleiregulus so grofs werde, dafs eine metallische Leitung zwischen der Anode und der Kathode durch den Regulus hergestellt wurde, und dafs also wenigstens ein Teil des Stromes zur Elektrolyse verloren ging. Würde diese Auffassung richtig sein, so könnte man also erklären, wie HELFENSTEIN zu seinem Resultate gekommen ist. Um dies näher aufzuklären, wurden folgende Versuche gemacht. Zuerst wurde in demselben Rohre eine Versuchsreihe ausgeführt, wobei die Anodenentfernung etwas gröfser gewählt war, nämlich 35 mm. Im übrigen waren die Bedingungen dieselben.

Stromstärke	Ausbeute
2 Amp.	92.9 %
1 „	84.5
0.5 „	79.3
0.1 „	43.8

In dieser Reihe nehmen die Ausbeuten mit sinkender Stromdichte ganz regelmäfsig ab. Hier kann wegen der grofsen Anodenentfernung keine Rede von einer metallischen Leitung sein. Schon hierdurch ist die gegebene Erklärung für die oben genannten Unregelmäfsigkeiten als sicher anzusehen. Um dies noch deutlicher zu zeigen, wurden einige Versuche in einem sehr engen Rohre, wie

es auch HELFENSTEIN verwendet hatte, gemacht. Die Rohrweite betrug nur 12—13 mm. Die Entfernung der Elektroden voneinander war 3—4 mm. Da das Thermoelement in das Rohr während der Elektrolyse nicht eingesteckt werden konnte, wurde die Temperatur von 600° zuerst vor jedem Versuche eingestellt und eine gewisse Zeit konstant gehalten. Bei den ersten Versuchen wurde die Anode zuerst um 3 mm vom Boden entfernt. Die Stromstärke war wie bei HELFENSTEIN 1.5 Amp. Nach 7—8 Minuten wurde die Chlorentwickelung schwächer und schwächer und hörte bald ganz auf, was sicher darauf deutete, dafs die metallische Leitung zwischen den beiden Elektroden zu stande gekommen war. Wurde nämlich die Anode nur 2 mm weiter entfernt, so fing die Chlorentwickelung wieder an. Ein Versuch mit einer Anodenentfernung von 5 mm und Elektrolysierzeit von 40 Minuten lieferte eine Ausbeute von 57.5%. Besonders am Ende des Versuches ging ein beträchtlicher Teil des Stromes durch metallische Leitung für die Elektrolyse verloren. Bei einem zweiten Versuche, wo die Anodenentfernung 10 mm betrug, war die Ausbeute 81.3%. Auch hierbei wurde wahrscheinlich ein Verlust durch dieselbe Ursache erlitten. Bei einer Anodenentfernung von 20 mm wurde eine Ausbeute von 93.7% erhalten. Hier konnte mit Sicherheit angenommen werden, dafs die ganze Strommenge elektrolysierend wirkte. Aus diesen drei Versuchen ergibt sich also, dafs die bei kleiner Anodenentfernung erhaltenen niedrigen Ausbeuten nicht nur durch den Verlust, welchen der Reststrom mitführt, verursacht sind, sondern auch dadurch, dafs ein Teil der Strommenge durch Kurzschlufs der Anode und der Kathode verloren gegangen ist. Da HELFENSTEIN auch in einem engen Rohr mit sehr kleiner Anodenentfernung gearbeitet hat, um bezüglich seiner Apparate in Übereinstimmung mit den Versuchsanordnungen von GARRARD[1] zu bleiben, kann man also die Ursache seiner erhaltenen Resultate nur darin suchen, dafs bei seinen Versuchen eine metallische Leitung zwischen den beiden Elektroden nach einer gewissen Zeit zu stande gekommen ist. Dies scheint desto wahrscheinlicher, da er angibt, dafs die Chlorentwickelung nach einer gewissen Zeit aufzuhören scheint, was bei einem der obigen Versuche auch der Fall war. Die Behauptung HELFENSTEINS, dafs die Wiedervereinigung des Chlors und Bleis bei niedrigen Stromdichten später eintreten sollte als bei höheren Stromdichten, kann besonders

[1] *Z. anorg. Chem.* **25**, 273.

betreffs dieses Troges nicht haltbar sein, da hier mit Sicherheit angenommen werden kann, dafs die Chlorbleimasse, die nur etwa 20 g betrug, schon bei 0.5 Amp. nach einigen Sekunden mit Blei gesättigt war und die Wiedervereinigung des Bleis und des Chlors demnach sofort beginnen konnte. Die Versuche, welche HELFENSTEIN über die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Elektrolysierdauer angestellt hat, sind unter denselben Bedingungen ausgeführt, und man kann hier auf dieselbe Weise erklären, wie er zu seinem eigentümlichen Resultate gekommen ist. Dafs die Stromausbeute nicht viel von der Elektrolysierdauer auch in diesem Troge abhängig sein kann, zeigen folgende drei Versuche:

Temp. = 600°. Stromstärke 1.5 Amp. Anodenentfernung = 20 mm.

4 Minuten	91.2 %
40 „	93.1
160 „	88.3

Der letzte Wert ist zwar ein wenig niedriger, aber dies rührt wahrscheinlich davon her, dafs am Ende des Versuches ein Verlust durch Kurzschlufs verursacht worden ist, da der Regulus hier sehr grofs war.

Bei den letzten drei Versuchen und ebenso bei einer folgenden Versuchsreihe befand sich das enge Rohr in einem breiten Rohr, welches ebenfalls geschmolzenes Chlorblei enthielt. In diesem äufseren Rohre war das Thermoelement, so dafs also die Temperatur während der Elektrolyse ganz konstant war. Um endlich die Änderung der Stromausbeute bei verschiedener Stromdichte auch in diesem engen Troge festzustellen, wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt:

Temp. = 600°. Zeit = 40 Minuten. Anodenentfernung = 20 mm.

Stromstärke	Ausbeute
1.5 Amp.	93.1 %
1 „	88.1
0.5 „	86.2
0.1 „	72.1

Die allmähliche Abnahme der Ausbeute mit sinkender Stromdichte kommt auch hier deutlich zum Vorschein. Vergleicht man diese Versuchsreihe mit der analogen Reihe im weiten Rohre (siehe S. 58), so sieht man, dafs hier, trotzdem die Anodenentfernung kleiner war, die Ausbeuten höher sind.

Das Hauptergebnis dieser Versuche im Zylindertroge ist, dafs dieselbe regelmäfsige Verminderung der Stromausbeuten bei sinkender Stromdichte, welche im **V**-Rohr beobachtet wurde, auch im Zylindertroge festgestellt worden ist. Infolgedessen ist die Theorie, welche HELFENSTEIN für diesen Trog festgestellt hat, als unrichtig zu betrachten; sie ist durch eine nicht vorausgesehene Fehlerquelle zu erklären. Hierdurch stellt sich aber das Urteil, welches LORENZ[1] über die Verwendung des Zylindertroges zur Bestimmung der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze in Rücksicht auf die Untersuchungen von GARRARD im Anschlusse an die Arbeit von HELFENSTEIN ausgesprochen hat, noch viel ungünstiger, als dies geschehen ist. Denn nach den Versuchen von HELFENSTEIN konnte immerhin zugegeben werden, dafs bei Anwendung von sehr kleinen Stromdichten, wie dies bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung geschieht, das FARADAYsche Gesetz mehr und mehr erfüllt sein würde. Nach den vorliegenden Versuchen liegt es aber gerade umgekehrt, indem auch im Zylindertroge die Stromausbeute mit sinkender Stromdichte stets abnimmt. Im grofsen und ganzen kann man sagen, dafs die Vorgänge bei der Elektrolyse in einem Zylindertroge denjenigen in einem **V**-Rohr analog sind. Nur ist hier das mechanische Umrühren viel gröfser, und daher wird die Reaktionsgeschwindigkeit, womit das Chlor und das Blei sich wieder vereinen, vergröfsert und also die erhaltenen Bleiausbeuten verhältnismäfsig niedriger.

Versuche mit Chloreinleitung in die Schmelze.

Bei allen Versuchen im Zylinderrohre war die Chlorbleimasse immer ganz schwarz, indem die Bildung der schwarzen Bleinebel durch die starke mechanische Umrührung begünstigt war. Leitet man in eine Chlorbleischmelze, welche Bleinebel enthält, einen Chlorstrom ein, so werden die schwarzen Nebel aufgezehrt und die Schmelze wird hell. Es fragt sich aber, ob man während einer Elektrolyse im Zylindertroge durch einen Chlorstrom die Bleinebel zum Verschwinden bringen kann. Um dies zu untersuchen, wurde eine Elektrolyse in einem schief stehenden Zylindertroge vorgenommen, wobei die beiden Elektroden, wie oben, ca. 50 mm von dem Boden des Gefäfses entfernt waren; als Anode diente die an der oberen Seite des Rohres sich befindende Elektrode. Gleichzeitig

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 97.

wurde ein Chlorstrom mittels eines Glasrohres in die Schmelze eingeleitet. Die Öffnung des Glasrohres mündete in der Schmelze da, wo die beiden Elektroden endeten. Das Chlor wurde in einem nebenstehenden Rohr, das auch mit geschmolzenem Chlorblei gefüllt war, durch Elektrolyse dargestellt, es konnte hier also durch verschiedene Stromstärken die Chloreinleitung reguliert werden.

Stromstärke = 1 Amp. Temp. = 600°. Zeit = 40 Minuten.

Stromstärke im Chlorentwickelungsrohr	Ausbeute
0 Amp.	87.0%
1 „	86.3
2 „	81.3
3 „	72.3

Wie erwartet war, wurden die Bleiausbeuten kleiner bei stärkerer Chloreinleitung. Die schwarzen Nebel aber verschwanden durch die Chloreinleitung nicht, indem immer neue schwarze Schlieren von dem Regulus hinaufstiegen. Diese Versuche liefern auch den Beweis, dafs der Stromausbeuteverlust, in Gramm berechnet, bei einer höheren Stromstärke gröfser sein mufs, als bei einer niedrigen, da im ersteren Fall mehr Chlor entwickelt wird.

Zweite Abteilung.

Versuche mit Mischungen von Chlorblei und Alkalichloriden.

Bei vielen elektrometallurgischen Prozessen, welche mit geschmolzenen Salzen ausgeführt werden, spielen die Mischungen von Salzen eine grofse Rolle. Mit einem Zusatz von einem Salz zu einer Salzschmelze bezweckt man gewöhnlich teils eine niedrigere Schmelztemperatur, teils eine Änderung des spezifischen Gewichts der Schmelze. Diese Erscheinungen, welche auch bei Mischungen von Chlorblei mit anderen Chloriden eintreten, müssen einen gewissen Einflufs auf die Stromausbeuten ausüben. Dieser Einflufs ist bei der Chlorbleielektrolyse noch nicht genügend studiert worden. Lorenz[1] und ebenso Reinders[2] haben Mischungen von Bleichlorid und Schwer-

[1] *Z. anorg. Chem.* **10**, 78.
[2] *Z. anorg. Chem.* **25**, 126.

metallen, besonders Zinkchlorid untersucht und dabei Ausbestimmungen gemacht. HELFENSTEIN gibt ganz kurz an, dafs er bei der Elektrolyse von einer Mischung aus KCl, NaCl, LiCl und $PbCl_3$ in einem Kapselrohr eine Ausbeute von 98.33 % gefunden hat.

Im folgenden wird die Elektrolyse einer Mischung von Bleichlorid mit Alkalichloriden etwas näher studiert werden.

A. Versuche im V-Rohr.

Mischung von $PbCl_2$ mit KCl.

Das Chlorkalium war chemisch rein und wurde, ehe es zur Anwendung kam, erhitzt, um etwaige Feuchtigkeit auszutreiben. Zuerst wurde der eutektische Punkt der Mischung beider Salze bestimmt. Die Bestimmung der Erstarrungstemperatur wurde in folgender Weise ausgeführt. Die abgewogene Salzmischung wurde in ein enges Rohr hineingebracht und zum Schmelzen erhitzt. Dann wurde das Thermoelement eingesetzt, die Flamme weggenommen und unter fortwährender Umrührung mittels des Thermoelementes die Temperatur auf dem Thermoskop in dem Augenblicke, als die Schmelze zu erstarren anfing, abgelesen, dann wieder erhitzt, die Flamme entfernt und die Erstarrungstemperatur wieder beobachtet. Dies wurde drei oder vier mal wiederholt, und der Mittelwert dieser Beobachtungen genommen. Die so erhaltenen Werte, welche keinerlei Anspruch auf vollkommene Genauigkeit machen können, sind in folgender Tabelle angegeben:

$PbCl_2$	KCl	Erstarrungstemp.	$PbCl_2$	KCl	Erstarrungst.
12 Mol.	0 Mol.	500°	5 Mol.	7 Mol.	432°
11 „	1 „	490°	4 „	8 „	452°
10 „	2 „	466°	3 „	9 „	510°
9 „	3 „	453°	2 „	10 „	628°
8 „	4 „	448°	1 „	11 „	698°
7 „	5 „	431°	0 „	12 „	730°
6 „	6 „	428°			

Hieraus geht hervor, dafs der eutektische Punkt von Chlorkalium und Chlorblei etwas unter 430° liegt und dafs die eutektische Mischung ungefähr aus der äquimolekularen Mischung beider Salze besteht.

Bei den folgenden Versuchen wurde dieses Salzgemisch verwendet und zwar wurde es vorher über Blei geschmolzen.

Da der Schmelzpunkt des Salzgemisches nur etwas über 400° liegt, ist es möglich, hier schon bei 500° bequem zu arbeiten. Die Schmelze ist durchaus homogen, bei 500° hat sie eine schwachgelbe Farbe. Die erstarrte Masse, welche auch homogen ist, besitzt eine ganz weifse Farbe und ist ziemlich spröde, so dafs man sie aus dem Rohr mit Leichtigkeit durch Stofsen mit einem Glasstabe entfernen kann. Die Ausbeuteversuche wurden ganz analog wie die früheren Versuche ausgeführt; ebenso waren die Bedingungen beinahe dieselben. Folgendes ist das Resultat einer Versuchsserie bei 500°.

Elektrodenentfernung = 35 mm. Zeit = 40 Min. Temp. = 500°.

Stromstärke	Ausbeute
2.0 Amp.	99.7 %
1.0 „	98.9
0.5 „	97.4
0.1 „	93.3

Beim Vergleich dieser Werte mit denjenigen, welche bei der Elektrolyse von reinem Chlorblei erhalten wurden, findet man, dafs die oben erhaltenen Ausbeuten bedeutend gröfser sind. Bei dem ersten Versuche von 2 Amp. ist sogar das FARADAYsche Gesetz beinahe erfüllt und es dürfte besonders betont werden, dafs dieses Resultat ohne irgend welche Trennungsvorrichtung der Elektroden erzielt worden ist. Ausschliefslich die Gegenwart von Chlorkalium hat dieses bewirkt.

Wie soll man nun den Einfluſs des Chlorkaliums erklären? Von vornherein ist es klar, dafs durch die Möglichkeit bei niedrigeren Temperaturen zu arbeiten. bessere Ausbeuten erzielt werden müssen, da hierdurch die Löslichkeit des Bleis in der Schmelze geringer wird, und ebenso die Abdampfung des Bleis nach aufsen vermindert wird. Durch folgende Versuchsreihen wird gezeigt, dafs aber auch bei höheren Temperaturen, bei denen ein direkter Vergleich zwischen der Elektrolyse von reinem Chlorblei und dem Salzgemisch möglich ist, die Ausbeuten in dem Salzgemisch gröfser werden als die in reinem Chlorblei erhaltenen.

Temp. = 600°. Elektrodenentf. = 35 mm. Zeit = 40 Min.

Stromstärke	Ausbeute
2 Amp.	99.0 %
1 „	96.3
0.5 „	94.7
0.1 „	90.0

Temp. = 700°. Elektrodenentf. = 35 mm. Zeit = 40 Min.

Stromstärke	Ausbeute
2 Amp.	97.6 %
1 „	95.3
0.5 „	91.4
0.1 „	61.9

Diese beiden Versuchsreihen zeigen, einerseits dafs die Ausbeuten mit steigender Temperatur abnehmen, anderseits dafs diese Zunahme der Verluste durch Temperaturerhöhung bedeutend geringer ist als bei analogen Versuchen mit reinem Chlorblei, welche von HELFENSTEIN[1] ausgeführt worden sind. Die Ursache hiervon wird durch folgende Überlegung dargelegt. Die Elektrolyse von reinem Chlorblei ist wie bekannt dadurch charakterisiert, dafs das Blei in der Schmelze teils sich auflöst, teils Nebel bildet. **Bei der Elektrolyse der Mischung konnten jedoch Bleinebel nicht beobachtet werden.** Bei 700° stiegen zwar kleine farblose Schlieren von dem Regulus hinauf, aber sie konnten sich nicht vom Regulus losreifsen und gelangten also nicht an die Anode. Die Farbe der Schmelze war bei dieser Temperatur in dem Anodenschenkel hellrot, während der Kathodenraum gelbbraun aussah.

Aus den gemachten Beobachtungen geht mit Deutlichkeit hervor, dafs die Gegenwart von Chlorkalium in der Schmelze bewirkt, dafs die Löslichkeit des Bleis verringert wird. Dafs die Löslichkeit des Bleis in der Mischung nicht grofs ist, kann man auch daraus ersehen, dafs während der gleichen Zeiten die Verluste in Gramm ausgedrückt bei verschiedenen Stromdichten nicht viel von einander differieren. Hieraus ergibt sich, dafs der Verlust hauptsächlich aus Diffusion nach aufsen herrührt und nicht aus Wiedervereinigung von Chlor und Blei. In dem Zusatz von Chlorkalium zu der Bleichloridschmelze besitzt man also ein kräftiges Mittel, um die Wiedervereinigung von Blei und Chlor zu verhindern. Das anwesende Chlorkalium nimmt keinen Anteil an der Elektrolyse. Infolge der geringen Löslichkeit des Bleis in der Mischung schien es sehr wahrscheinlich, dafs man hier Ausbeuten bei sehr kleinen Stromdichten erhalten könnte und dafs gleichzeitig das Polarisationsmaximum auch bei diesen kleinen Stromdichten erreicht werden

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 264.

könnte. Dies ist in der Tat der Fall, was die folgende Versuchsserie zeigt.

Temp. = 500°. Elektrodenabstand = 35 mm. Zeit = 90 Min.

Stromstärke	Ausbeute
0.05 Amp.	84.4 %
0.03 „	75.4
0.01 „	40.6
0.005 „	9.7

In der nachstehenden Kurventafel ist die ganze Ausbeutekurve, die bei 500° erhalten worden ist, gezeichnet, ebenso die bei 600° und 700° erhaltenen Ausbeutekurven.

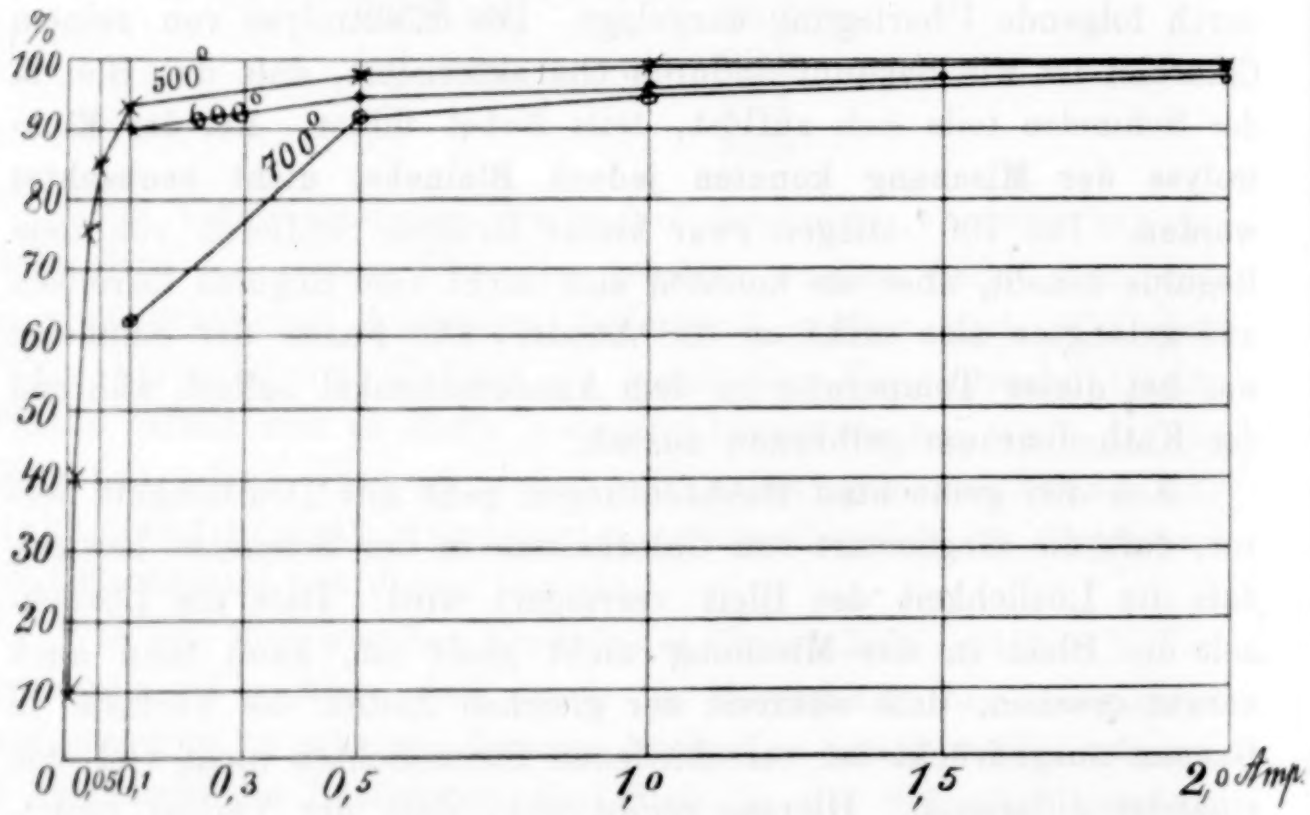


Fig. 9.

Die Elektrolysierzeit in der letzten Reihe war zwar länger als für die höheren Werte der Ausbeutekurve bei 500° aber wie schon im ersten Teil dieser Abhandlung gezeigt worden ist, übt die Elektrolysierdauer bei höheren Stromstärken keinen erheblichen Einfluſs auf die Stromausbeuten aus.

Das Polarisationsmaximum, d. i. die Polarisation von etwa 1.25 Volt, war mit Ausnahme des letzten Versuches bei 0.005 Amp. erreicht. Es zeigt sich also, daſs die deporalisierende Wirkung des Bleis in der Salzmischung sehr schwach ist. Aus der Gleichheit der so gefundenen Polarisation mit derjenigen in der reinen Chlor-

bleischmelze ist zu schliefsen, dafs der elektrolytische Lösungsdruck des Bleis durch die Gegenwart von KCl nicht wesentlich beeinflufst wird.[1]

Mischung von $PbCl_2$ mit NaCl.

Im Anschlufs an obige Versuche wurde auch der Einflufs des Chlornatriums in der Bleichloridschmelze studiert. Zuerst wurde wie oben die ungefähre Lage des eutektischen Punktes der Mischung von $PbCl_2$ mit NaCl bestimmt.

Folgende ungefähre Erstarrungstemperaturen wurden dabei gefunden:

$PbCl_2$	NaCl	Erstarrungstemp.	$PbCl_2$	NaCl	Erstarrungstemp.
12 Mol.	0 Mol.	500°	7 Mol.	5 Mol.	480°
11 „	1 „	490°	6 „	6 „	545°
10 „	2 „	475°	5 „	7 „	610°
9 „	3 „	445°	4 „	8 „	645°
8 „	4 „	440°	3 „	9 „	680°
			0 „	12 „	770°

Der eutektische Punkt liegt also bei etwa 440° und zwar besteht die eutektische Mischung aus ungefähr 2 Mol. $PbCl_2$ und 1 Mol. NaCl. Zu den folgenden Versuchen wurde diese Mischung verwendet. Die Versuche wurden im **V**-Rohr ausgeführt in ähnlicher Weise wie vorher.

Temp. = 500°. Elektrodenentf. = 35 mm. Zeit = 40 Min.

Stromstärke	Ausbeute
2 Amp.	99.7 %
1 „	98.8

Nebelbildung wurde nicht beobachtet. Die entsprechenden Werte, welche bei der Elektrolyse von $PbCl_2$ und KCl erhalten wurden, waren resp. 99.7 % und 98.9 %, also beinahe dieselben Zahlen. Man kann deshalb annehmen, dafs die eutektische Mischung von Bleichlorid einerseits mit KCl oder anderseits mit NaCl ungefähr dieselben Eigenschaften bei der Elektrolyse besitzt. Die erstarrte weifse Masse der Mischung von $PbCl_2$ mit NaCl war jedoch im Gegensatz zur Chlorkaliummischung sehr hart,

[1] Vergl. die Diskussion zwischen G. Bodländer und R. Lorenz über die Frage ob sich der Lösungsdruck von Metall durch Zusätze in der Schmelze ändert oder nicht. *Z. anorg. Chem.* **31**, 385; **32**, 235. 239.

so dafs man sie nicht aus dem Rohr entfernen konnte ohne das Rohr zu zerschlagen, weshalb diese Versuchsserie nicht weiter verfolgt wurde.

B. Versuche im Zylinderrohr.

Es wurde auch eine Versuchsreihe in einem Zylindertroge ausgeführt, um den Einflufs eines Zusatzes in diesem Apparate nachzuweisen. Die eutektische Mischung von $PbCl_2$ und KCl wurde bei diesen Versuchen verwendet.

Die Versuchsanordnungen waren im übrigen dieselben wie früher. Die Kathode ruhte auf dem Boden des Zylinderrohres.

Temp. = 500°. Anodenentf. = 35 mm. Zeit = 40 Min.

Stromstärke	Ausbeute
2 Amp.	97.3 %
1 „	96.8
0.5 „	95.2
0.1 „	83.4

Auch hier konnte keine Nebelbildung beobachtet werden.

Der günstige Einflufs des Chlorkaliums auch in diesem Troge geht hieraus deutlich hervor.

C. Versuche mit Zusatz von Eisen.

Über den Einflufs, der durch die Gegenwart von Eisen in der Schmelze ausgeübt wird, wurden im folgenden einige Versuche angestellt. Hierzu wurde die eutektische Mischung von $PbCl_2$ und KCl gewählt. Das Eisen wurde in verschiedenen Gewichtsmengen eingeführt, wobei die entsprechenden Bleiausbeuten bestimmt wurden. Das Eisen wurde in folgender Weise in die Schmelze hereingebracht. Zuerst wurde die Mischung in einem besonderen Rohre mit einer Eisenanode während einer bestimmten Zeit und mit einer bestimmten Stromstärke elektrolysiert. Die Anode wurde von dem Chlor angegriffen und auf diese Weise kam eine gewisse Menge Eisenchlorid in die Schmelze hinein. Nachdem diese Masse erstarrt war, wurde der gebildete Regulus weggenommen und die Elektrolyse mit der eisenhaltigen Mischung in einem V-Rohr mit einer Kohlenanode vorgenommen. Der ungefähre Gehalt des Eisenchlorids konnte durch die zuerst durchgegangene Strommenge berechnet werden.

Spuren von Eisen haben keine erhebliche Einwirkung auf die Ausbeute. Nur ein geringer Gehalt von Eisen färbt die erstarrte Masse schwach rot. Die Schmelze erscheint bei etwas gröfserem Eisengehalt ganz rot bis schwarz-rot, die erstarrte Masse braun. Folgende Versuchsreihe zeigt den Einflufs des Eisens auf die Stromausbeute.

Temp. = 600. Stromstärke = 1 Amp. Elektrodenentf. = 35 mm. Zeit = 40 Min.

$FeCl_3$ in %	Ausbeute
0	96.3 %
0.005	95.6
0.03	87.6
0.1	76.8
0.4	70.5
0.8	51.7
1.6	22.3
3.2	19.8

Wie man aus dieser Tabelle sieht, nehmen die Bleiausbeuten mit steigendem Eisengehalt in rapider Weise ab, so dafs bei einem Gehalt von etwa 2 % Eisenchlorid nur eine Ausbeute von ungefähr 20 % erhalten wird.

Dritte Abteilung.

Berechnung der erhaltenen Ausbeutekurven.

Alle Ausbeutekurven, welche bei den verschiedenen Versuchsserien erhalten worden sind, haben ungefähr dasselbe charakteristische Aussehen. Es fragte sich deshalb, ob nicht eine gewisse Gesetzmäfsigkeit vorhanden war; es ist in der Tat Herrn Prof. Lorenz gelungen, eine einfache Formel aufzustellen, worin die erhaltenen Ausbeuten in einem gewissen Verhältnisse zu den hierbei angewendeten Stromstärken stehen.[1]

Die Formel lautet $a = 100 - \frac{k}{i^n}$. In dieser Formel bedeutet a die Stromausbeute in Prozent ausgedrückt, k und n sind zwei Konstanten; i ist die verwendete Stromstärke. Das Glied $\frac{k}{i^n}$

[1] Die rationelle Ableitung dieser Formel wird Prof. Lorenz demnächst mitteilen.

bedeutet also den Verlust in Prozent ausgedrückt, welcher bei der Stromstärke i vorhanden ist. Die Konstante k erhält man am einfachsten, wenn man die Stromausbeute bei 1 Amp. bestimmt, denn k ist nichts anderes als der Ausbeuteverlust bei 1 Amp., n ist eine Zahl zwischen 0 und 1. Setzt man $n = 1$, so sagt die Formel, dafs der Verlust indirekt proportional der angewendeten Stromstärke ist, was nichts anderes bedeutet, als dafs der Verlust in Gramm ausgedrückt für alle Stromstärken der gleiche ist. Hieraus ergibt sich dafs n kleiner als 1 sein mufs, da der absolute Verlust mit sinkender Stromstärke abnimmt. n mufs aus einer bekannten Ausbeute berechnet werden. Wenn k und n bekannt sind, können alle Stromausbeuten bei verschiedenen Stromstärken berechnet werden. Die Konstanten k und n können natürlich aus zwei irgendwelchen bekannten Stromausbeuten berechnet werden. Setzt man $a = 0$, also $\frac{k}{i^n} = 100$, d. h. keine Ausbeute wird erhalten, so kann man also die Stromstärke berechnen, bei welcher die Verlustgeschwindigkeit ebenso grofs ist wie die Bildungsgeschwindigkeit des Bleis. Schreibt man die Formel $\alpha i^n = k$ (α = der Verlust), kann das Gesetz so formuliert werden, dafs das Produkt von dem Verluste in eine gewisse Potenz der Stromstärke konstant ist oder dafs zwei Verluste sich umgekehrt verhalten wie eine gewisse Potenz der angewendeten Stromstärken.

Für die Berechnung der Ausbeuten würde es das richtigste sein, k und n aus einer grofsen Anzahl von Beobachtungen auszuwerten und die entsprechenden Mittelwerte nach den Methoden der Fehlerrechnung unter Einsetzung eines Gewichtes für jede einzelne Zahl abzuleiten. Von dieser immerhin etwas umständlichen Rechnungsoperation wurde hier Abstand genommen in Rücksicht darauf, dafs die vorliegenden Beobachtungen ja doch nur verhältnismäfsig rohe sind, und es sich ja nur darum handelt, die Übereinstimmung mit der Formel in angenäherter Weise zum Ausdruck zu bringen. Es wurde daher der Einfachheit halber k aus dem Ausbeuteverlust bei 1 Amp. bestimmt und n aus dem niedrigsten Wert der gefundenen Kurve berechnet.

Bei der rationellen Berechnung eines Mittelwertes würde man den k-Werten bei den hohen Stromdichten, bezw. den n-Werten bei den niedrigen Stromdichten, ein grofses Gewicht beilegen. Es würden also bei einer derartigen Berechnung die Mittelwerte ähnlich ausfallen, wie die nach der befolgten Methode.

Die mit Sternen bezeichneten Ausbeuten sind direkt zur Berechnung verwendet.

Tabelle I. (Siehe S. 43.)

Ausbeuteserie im V-Rohr an der Kathode. Elektrolysierzeit 40 Minuten.

Stromstärke	Gef. Ausbeute	Ber. Ausbeute $n = 0.68$
2 Ampère	95.3 %	95.4 %
1 „	*92.6	92.6
0.5 „	89.7	88.1
0.3 „	84.1	83.2
0.1 „	72.8	64.6
0.05 „	44.4	43.3
0.03 „	*19.7	19.7

Tabelle II. (Siehe S. 48.)

Ausbeuteserie im V-Rohr an der Kathode. Elektrolysierzeit 40 Minuten.

Stromstärke	Gef. Ausbeute	Ber. Ausbeute $n = 0.51$
2 Ampère	94.2 %	94.4 %
1 „	*92.1	92.1
0.5 „	90.9	88.8
0.3 „	86.7	85.4
0.1 „	76.4	74.4
0.05 „	65.2	63.6
0.03 „	53.0	52.8
0.02 „	*41.1	41.5

Tabelle III. (Siehe S. 53.)

Ausbeuteserie im V-Rohr an der Anode.

Stromstärke	Gef. Ausbeute	Ber. Ausbeute $n = 0.59$
2 Ampère	95.1 %	95.0 %
1 „	*92.4	92.4
0.5 „	88.8	89.0
0.3 „	79.9	84.5
0.1 „	66.1	70.4
0.05 „	52.9	57.3
0.03 „	*39.4	39.8

Tabelle IV. (Siehe S. 64 u. 66.)

Ausbeuteserie im V-Rohr in der Mischung von $PbCl_2$ mit KCl.

Stromstärke	Gef. Ausbeute	Ber. Ausbeute $n = 0.83$
2 Ampère	99.7 %	99.4 %
1 „	*98.9	98.9
0.5 „	97.4	98.0
0.1 „	93.3	92.6
0.05 „	84.4	86.8
0.03 „	75.4	79.8
0.01 „	40.6	49.7
0.005 „	*9.7	10.6

Tabelle V. (Siehe S. 56.)

Ausbeuteserie im Zylinderrohr.

Stromstärke	Gef. Ausbeute	Ber. Ausbeute $n = 0.50$
2 Ampère	91.3 %	90.8 %
1 „	*87.0	87.0
0.5 „	79.9	81.6
0.3 „	75.5	76.3
0.1 „	59.5	58.9
0.05 „	*42.6	41.9

Tabelle VI. (Siehe S. 56.)

Ausbeuteserie im Zylinderrohr.

Stromstärke	Gef. Ausbeute	Ber. Ausbeute $n = 0.48$
2 Ampère	86.7 %	85.9 %
1 „	*80.3	80.3
0.5 „	71.8	72.5
0.3 „	56.6	64.9
0.1 „	36.0	40.5
0.05 „	*17.3	17.0

In der nachstehenden Kurventafel (Fig. 10) sind als Beispiele die Kurven für die berechneten Ausbeuten aus den Tabellen IV und V gezeichnet. Die experimentell gefundenen Werte sind mit Sternen angegeben.

Wenn man bedenkt, dafs die obigen Beobachtungen unter ganz verschiedenen Bedingungen erhalten sind — und überdies die quantitativen Bestimmungen bei den geschmolzenen Salzen durch die dabei auftretenden Schwierigkeiten nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit ausgeführt werden können — mufs man annehmen, dafs die gefundene Gesetzmäfsigkeit eine allgemeine ist, welche mit den Experimentaluntersuchungen gut übereinstimmt.

Besonderes Interesse bietet die Tabelle IV. Hier ist der Exponent n beinahe gleich 1, d. h. der Ausbeuteverlust ist beinahe indirekt proportional der Stromstärke. Dies bedeutet, dafs der absolute Verlust bei verschiedenen Stromstärken derselbe ist, was in der Tat bei dieser Versuchsreihe annähernd der Fall ist.

Die Bedeutung des gefundenen Gesetzes liegt offenbar darin, dafs es ermöglicht, nur mit Kenntnis von 2 Ausbeuten bei verschiedener Stromstärke (je einer bei hoher und bei niederer Stromdichte) die ganze Ausbeutekurve bei konstanter Temperatur und sonst gleicher Versuchsanordnung zu berechnen. Von Wichtigkeit ist es auch, dafs die Minimalstromstärken, wie oben gezeigt, sich durch

diese Formel leicht berechnen lassen. Ist also diese Formel der strenge Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Stromausbeute

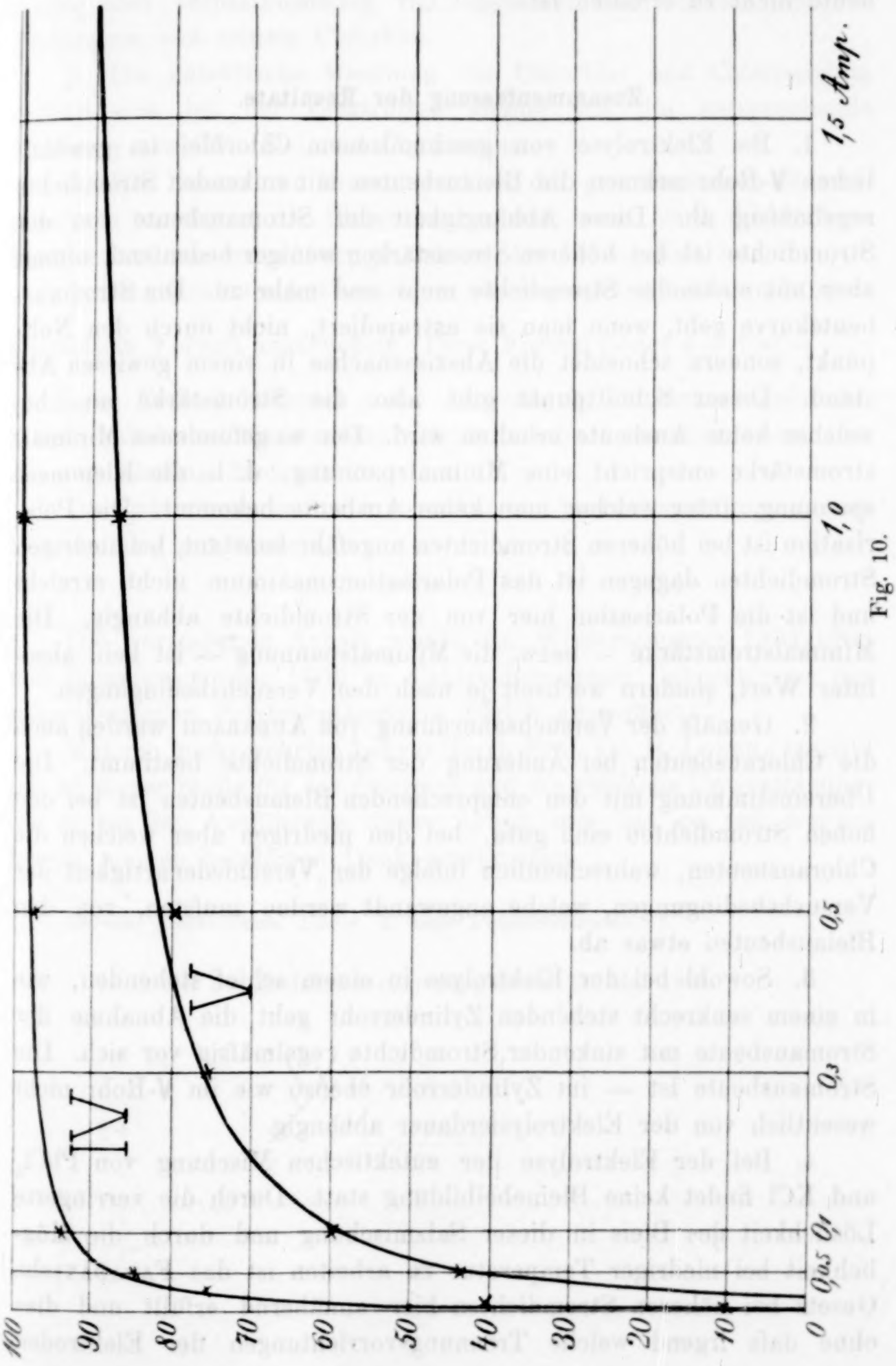


Fig. 10.

und Stromdichte, so folgt, dafs für jede Versuchsanordnung eine endliche Minimalstromstärke existiert, unter welcher eine Stromausbeute nicht zu erhalten ist.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Bei Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei im gewöhnlichen **V**-Rohr nehmen die Bleiausbeuten mit sinkender Stromdichte regelmäfsig ab. Diese Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte ist bei höheren Stromstärken weniger bedeutend, nimmt aber mit sinkender Stromdichte mehr und mehr zu. Die Stromausbeutekurve geht, wenn man sie extrapoliert, nicht durch den Nullpunkt, sondern schneidet die Abszissenachse in einem gewissen Abstand. Dieser Schnittpunkt gibt also die Stromstärke an, bei welcher keine Ausbeute erhalten wird. Der so gefundenen Minimalstromstärke entspricht eine Minimalspannung, d. h. die Klemmenspannung, unter welcher man keine Ausbeute bekommt. Die Polarisation ist bei höheren Stromdichten ungefähr konstant, bei niedrigen Stromdichten dagegen ist das Polarisationsmaximum nicht erreicht und ist die Polarisation hier von der Stromdichte abhängig. Die Minimalstromstärke — bezw. die Minimalspannung — ist kein absoluter Wert, sondern wechselt je nach den Versuchsbedingungen.

2. Gemäfs der Versuchsanordnung von AUERBACH wurden auch die Chlorausbeuten bei Änderung der Stromdichte bestimmt. Die Übereinstimmung mit den entsprechenden Bleiausbeuten ist bei den hohen Stromdichten eine gute, bei den niedrigen aber weichen die Chlorausbeuten, wahrscheinlich infolge der Verschiedenartigkeit der Versuchsbedingungen, welche angewandt werden mufsten, von den Bleiausbeuten etwas ab.

3. Sowohl bei der Elektrolyse in einem schief stehenden, wie in einem senkrecht stehenden Zylinderrohr geht die Abnahme der Stromausbeute mit sinkender Stromdichte regelmäfsig vor sich. Die Stromausbeute ist — im Zylinderrohr ebenso wie im **V**-Rohr nicht wesentlich von der Elektrolysierdauer abhängig.

4. Bei der Elektrolyse der eutektischen Mischung von $PbCl_2$ und KCl findet keine Bleinebelbildung statt. Durch die verringerte Löslichkeit des Bleis in dieser Salzmischung und durch die Möglichkeit bei niedriger Temperatur zu arbeiten ist das FARADAYsche Gesetz bei höheren Stromdichten hier annähernd erfüllt und dies ohne dafs irgend welche Trennungsvorrichtungen der Elektroden

vorhanden sind. Die Abnahme der Stromausbeute mit sinkender Stromdichte geht sowohl im V-Rohr wie im Zylinderrohr hier regelmäfsig aber verhältnismäfsig viel langsamer vor sich als bei der Elektrolyse von reinem Chlorblei.

5. Die eutektische Mischung von Chlorblei und Chlornatrium verhält sich bei der Elektrolyse analog wie die entsprechende Mischung von Chlorblei und Chlorkalium.

6. Ein Zusatz von Eisenchlorid zu der geschmolzenen Chloridmischung verringert die Bleiausbeute, und zwar wird dieser Ausbeuteverlust um so gröfser, je gröfser der Eisengehalt ist.

7. Die gefundenen Ausbeutekurven lassen sich durch eine von LORENZ abgeleitete Formel ausdrücken. Diese Formel lautet $a = 100 - \frac{k}{i^n}$. In dieser Formel bedeutet a die Ausbeute in Prozent ausgedrückt, k und n sind zwei Konstanten, welche berechnet werden müssen, i ist die angewendete Stromstärke.

Die gefundenen und die berechneten Ausbeuten stimmen verhältnismäfsig gut überein.

Die vorstehende Arbeit wurde im Wintersemester 1901/1902 und Sommersemester 1902 im elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. R. LORENZ möchte ich an dieser Stelle für das Interesse und die vielfache Unterstützung, die er bei der Ausführung dieser Arbeit mir hat zu teil werden lassen, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Zürich, Elektrochem. Labor. d. eidg. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1903.

Eine neue volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit.

Von

Launcelot W. Andrews.[1]

Wenn Kaliumjodid in neutraler Lösung mit Chlorwasser titriert wird, bis das als Indikator zugesetzte Chloroform entfärbt ist, so findet bekanntlich eine der Gleichung

$$KJ + 3Cl_2 + 3H_2O = KCl + HJO_3 + 5HCl \qquad (1)$$

entsprechende Reaktion statt.

Andererseits ist es vielleicht nicht so wohl bekannt, dafs bei Gegenwart eines grofsen Überschusses von Salzsäure bei der Titration, unter Anwendung von Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid als Indikator, die Reaktion im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$$KJ + Cl_2 = KCl + JCl \qquad (2)$$

In beiden Fällen wird die Beendigung der Reaktion durch die Entfärbung der nicht mit der Lösung mischbaren Flüssigkeit gekennzeichnet.

Die nach Gleichung 1 verlaufende Reaktion ist bereits vor langer Zeit von A. und F. Dupré[2] zur Titration von Jodiden verwendet worden.

Versuch 1. Um den Einflufs von Salzsäure auf den Verlauf der Reaktion festzustellen, titrierte ich 5 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Kaliumjodidlösung in Gegenwart von 5 ccm Chloroform mit Chlorwasser. Nach Zusatz von 75.4 ccm Chlorwasser wurde das Chloroform farblos. Die Titration wurde jetzt mit weiteren 5 ccm der

---

[1] Ins Deutsche übertragen nach dem Manuskript von J. Koppel.

[2] *Lieb. Ann.* **94** (1855), 365.

Jodkaliumlösung unter Zusatz von 15, 20 und 30 ccm starker Chlorwasserstoffsäure ausgeführt; es wurden verbraucht 25.04, 25.22 und 25.25 ccm Chlorwasser. Das Ende der Reaktion war sehr scharf zu erkennen.

Demnach ist zur Vollendung der Reaktion bei Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure ungefähr dreimal so viel Chlorwasser erforderlich als bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure, wie es auch die Theorie verlangt. Es würde wahrscheinlich die theoretische Menge Chlorwasser (75.75 ccm) verbraucht werden, wenn die durch die Reaktion selbst erzeugte relativ geringe Menge Chlorwasserstoffsäure (Gleichung 1) durch Zusatz von Calciumkarbonat neutralisiert würde.

Versuch 2. Um den Einflufs kleinerer Säuremengen festzustellen, wurde die Titration wie vorher wiederholt, nur wurden je 2, 5 und 10 ccm konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt; verbraucht wurden 34.1, 26.9, 26.0 und 25.6 ccm Chlorwasser.

Arbeitet man anstatt mit Chlorwasser mit einer Lösung von Kaliumjodat, so hängt die Stufe, auf der die Reaktion stehen bleibt, gleichfalls von der Konzentration der Säure ab. Ist diese gering, so wird nur das Jod freigemacht, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$5\,KJ + KJO_3 + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,J_2 + 3\,H_2O; \qquad (3)$$

ist jedoch ein grofser Salzsäureüberschufs vorhanden, so verläuft die Reaktion:

$$2\,KJ + KJO_3 + 6\,HCl = 3\,KCl + 3\,JCl + 3\,H_2O \qquad (4)$$

Im ersteren Falle (Gleichung 3) bleibt das nicht mit dem Wasser mischbare Lösungsmittel violett, im letzteren wird es farblos, während die darüberstehende Lösung sich durch das Chlorjod hellgelb färbt. — Die wahrscheinliche Erklärung dieses Verhaltens ist, dafs das Jodchlorid als Salz einer sehr schwachen Base in neutraler oder schwach saurer Lösung der Hydrolyse unterliegt, wobei ein Hydroxyd und eine Säure entsteht, und zwar nach der Gleichung

$$JCl + H_2O = JOH + HCl \qquad (5)$$

das Jodhydroxyd (die unterjodige Säure), welches einer spontanen Umwandlung in Jodsäure u. s. w. anheimfällt. Durch einen grofsen Überschufs von Salzsäure dagegen wird die Hydrolyse zurück-

gedrängt. Die Richtigkeit dieser Anschauung wird sowohl durch die bereits beschriebenen als auch durch die folgenden Versuche bestätigt. — Die Vorteile, die sich für praktische Zwecke aus dem Ersatz des Chlorwassers durch Kaliumjodatlösung ergeben, sind ohne weiteres klar, und die bereits erwähnten Versuche gaben Anlafs zu der Hoffnung, dafs die Verhinderung der Hydrolyse des Jodchlorids sich praktisch vollständig durchführen liefse. Die folgenden Versuche zeigen, dafs dieses erreicht werden kann.

Bestimmung von Jodiden.

Versuch 3. Eine $^1/_5$-norm. Jodatlösung mit 9.7465 g reinem sauren Kaliumjodat [$KH(JO_3)_2$] im Liter wurde hergestellt; nach der Theorie (Gleichung 4) entspricht jeder ccm dies Lösung 16.60 mg Kaliumjodid oder 12.685 mg Jod in einem Jodid. 10 ccm einer Kaliumjodidlösung, welche pro Liter 20.6000 g reines Salz enthielt, wurden in eine mit Glasstopfen versehene Flasche von etwa 250 ccm Inhalt zusammen mit etwa 5 ccm Chloroform, 20 ccm Wasser und 30 ccm Chlorwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.21) gebracht und das Gemisch mit der $^1/_5$-norm. Jodatlösung titriert, bis das Chloroform entfärbt war. Nach jedem Jodatzusatz wurde heftig geschüttelt; der Endpunkt der Reaktion liefs sich sehr scharf erkennen. Erforderlich waren 12.43 ccm der Jodatlösung, also wurden 157.7 mg oder 76.54 % Jod gefunden. Nach der Theorie sind im Jodkalium 76.42 % Jod.

Versuch 4. Angewandt wurden 15 ccm Jodlösung und 33 ccm Chlorwasserstoffsäure ohne Zusatz von Wasser; im übrigen wurde die Titration ganz wie bei Versuch 3 ausgeführt. Verbraucht wurden 18.62 ccm Jodatlösung, entsprechend 236.2 mg oder 76.42 % Jod.

Versuch 5. Angewandt wurden 25 ccm der Jodidlösung, 50 ccm Chlorwasserstoffsäure, kein Wasser; im übrigen wurde wie bei 3 gearbeitet. Verbraucht wurden 31.15 ccm der Jodatlösung, entsprechend 395.1 mg oder 76.72 % Jod.

Versuch 6. Es wurden 30 ccm der Jodidlösung und 50 ccm Chlorwasserstoffsäure ohne weiteren Wasserzusatz wie bei Versuch 3 titriert. Es waren erforderlich 37.12 ccm der Jodatlösung, die 470.0 mg oder 76.19 % Jod entsprachen.

Aus diesen Versuchen ergaben sich die folgenden praktischen Vorschriften. Die Lösung des zu bestimmenden Jodids ist mit einer

genügenden Menge konzentrierter Chlorwasserstoffsäure anzusäuern, so dafs am Ende der Titration in der Lösung wenigstens 15 % HCl enthalten sind; eine gröfsere Menge schadet nichts. Nach Zusatz von 5 ccm Chloroform wird in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche mit $^1/_{10}$- oder $^1/_5$-norm. Jodatlösung titriert, bis das Chloroform entfärbt ist.

Bestimmung von freiem Jod.

Es ist klar, dafs freies Jod nur halb so viel einer solchen Jodatlösung verbraucht wie die gleiche Quantität Jod in Form von Jodid; daher ist ein ccm der $^1/_5$-norm. Jodatlösung 25.370 mg freiem Jod äquivalent. Das Jod kann in Form einer Lösung in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol u. s. w. oder in fester Form vorhanden sein. Die Titration wird ebenso wie bei der Bestimmung der Jodide ausgeführt. Zu der folgenden Titration wurde eine Lösung von bekanntem Gehalt an Jodid und Jod verwendet.

Versuch 7. Angewandt wurden 5 ccm der Jodidlösung, 344.7 mg Jod, 10 ccm Chlorwasserstoffsäure und 5 ccm Chloroform; im übrigen wurde wie bei 3 gearbeitet; 19.85 ccm Jodat waren erforderlich. Da von diesem 6.20 ccm für das Jodid verbraucht wurden, so kommen auf das freie Jod 13.65 ccm entsprechend 346.3 mg. Dies Resultat ist etwas zu hoch, zweifellos weil nicht genügend Salzsäure angewendet worden war. Es sollten wenigstens 20 ccm zugesetzt werden.

Bestimmung von Chromaten.

Das Chromat wird in einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt aufgelöst und zwar verwendet man wenigstens etwas mehr als drei Moleküle Jodid auf je zwei Moleküle Chromsäure. Nach Zusatz von 5 ccm Chloroform und soviel rauchender Salzsäure, dafs diese nach der Titration dem halben Volumen der Flüssigkeit entspricht, titriert man wie gewöhnlich mit Jodat auf farblos. Fehlende Salzsäure kann noch während der Titration ergänzt werden. Die Differenz zwischen dem für das Jodid allein erforderliche Jodat und der für Jodid und Chromat gemeinsam verbrauchten Menge ist dem letzteren äquivalent.

Versuch 8. Angewandt wurden 5 ccm Kaliumjodidlösung (vgl. Versuch 3) 36.8 mg Kaliumdichromat, 5 ccm Wasser, 20 ccm

Chlorwasserstoffsäure. Verbraucht wurden 2.53 ccm Jodatlösung. Da von der letzteren 6.20 ccm dem Jodid entsprechen, so entfallen 3.67 ccm auf das Chromat; diese zeigen 36.3 mg Kaliumdichromat an.

Bestimmung von Chloraten.

Die Titration wird in derselben Weise wie bei den Chromaten ausgeführt. Nach dem Ansäuern mit der vorgeschriebenen Salzsäuremenge läfst man das Gemisch in dicht geschlossener Flasche etwa 10 Minuten stehen, damit die Reaktion vollständig zu Ende geht. Ein weiteres vierundzwanzigstündiges Stehen ändert die Resultate nicht. Für jedes Molekül Chlorsäure müssen mehr als 3 — besser noch 4 — Moleküle Jodid verwendet werden.

Versuch 9. Es wurden angewandt: 5 ccm einer Kaliumchloratlösung mit 70.3 mg Salz, 25 ccm Jodidlösung (vgl. Versuch 3), 50 ccm Chlorwasserstoffsäure und 5 ccm Chloroform. Nachdem das Gemisch 15 Minuten im verschlossenen Gefäfs gestanden hatte, wurde mit $^1/_5$-norm. Jodatlösung titriert. Verbraucht wurden 13.65 ccm. Da für das Jodid allein 31.00 ccm erforderlich waren, so entfallen auf das Chlorat 17.35 ccm, entsprechend 70.90 mg.

Die Versuche 10 und 11 waren dem letzten ähnlich; nur wurde die Dauer der Reaktion auf 1 Minute abgekürzt bezw. sofort titriert. Es wurden nur 69.80 bezw. 69.55 mg Chlorat gefunden.

Versuch 12. Ein Gemisch von 5 ccm der Chloratlösung, 25 ccm der Jodidlösung und 40 ccm Salzsäure blieb 24 Stunden stehen und erforderte sodann 13.77 ccm Jodat, welche 70.41 mg Kaliumchlorat entsprachen.

Versuch 13. Zur Titration eines Gemisches von 5 ccm einer Kaliumchloratlösung (33.46 mg Chlorat), 10 ccm der Jodidlösung und 20 ccm Chlorwasserstoffsäure, welches 10 Minuten stehen blieb, wurden verbraucht 4.23 ccm Jodatlösung. Da für das Jodid allein 12.40 ccm erforderlich waren, so entfielen auf das Chlorat 8.17 ccm, was 33.39 mg $KClO_3$ entspricht.

Bestimmung von Antimon und Arsen.

Es war sehr wahrscheinlich, dafs in Gegenwart von genügenden Mengen Chlorwasserstoffsäure zwischen Jodsäure und Antimontrioxyd oder Arsentrioxyd der folgenden Reaktion quantitativ verläuft

$$2\,AsCl_3 + KJO_3 + 5\,H_2O = 2\,H_3AsO_4 + KCl + JCl + 4\,HCl \quad (6)$$

$$2\,SbCl_3 + KJO_3 + 5\,H_2O = 2\,H_3SbO_4 + KCl + JCl + 4\,HCl. \quad (7)$$

Vorläufige orientierende Versuche zeigten nun, dafs bei Gegenwart von Arsen oder Antimon, wenn zuviel Salzsäure vorhanden war, die Endreaktion undeutlich wird, was wahrscheinlich auf Dissoziationserscheinungen der Pentachloride dieser Elemente zurückzuführen ist. Es zeigte sich, dafs 30 % Chlorwasserstoffsäure — berechnet auf das Gewicht der ganzen Flüssigkeitsmenge am Schlusse der Titration — über die zulässige Maximalgrenze hinausgehen, während dies für 25 % nicht der Fall ist; die Minimalgrenze liegt andererseits nahe bei 12 oder 15 % Säure. Man sieht also, dafs die geeignete Konzentration der Chlorwasserstoffsäure auf ziemlich enge Grenzen beschränkt ist, die allerdings nicht so nahe bei einander liegen, dafs beim Arbeiten tatsächlich Schwierigkeiten entstehen. Die Schärfe der Endreaktion wird bei keinem bekannten volumetrischen Verfahren übertroffen, wenn Bromide oder sonstige färbende in Chloroform lösliche Substanzen ausgeschlossen werden.

Versuch 14. Angewandt wurden 20 ccm Wasser, 30 ccm Chlorwasserstoffsäure und 25 ccm Antimonlösung, die im Liter 31.251 g sorgfältig gereinigtes Kalium-Antimonyltartrat enthielt (0.7813 g Salz in 25 ccm). Verbraucht wurden 23.62 ccm Jodatlösung, die 283.9 mg Antimon entsprechen. Es wurden also 36.34 % Antimon gefunden, während 36.13 % berechnet sind.

Versuch 15. Es wurden angewandt 25 ccm der erwähnten Antimonyllösung und 25 ccm Chlorwasserstoffsäure. Zur Titration waren 23.50 ccm Jodat erforderlich, die 282.5 mg Antimon entsprechen; gefunden also 36.16 % Sb.

Versuch 16. Angewandt wurden 25 ccm Arsentrioxydlösung und 50 ccm Chlorwasserstoffsäure; verbraucht wurden 24.45 ccm Jodatlösung, die 242.1 mg Arsentrioxyd entsprechen. Durch Titration mit Jodlösung in Gegenwart von Bikarbonat in der üblichen Weise ergab sich, dafs die Natriumarsenitlösung 243.8 mg Arsentrioxyd enthielt.

Versuch 17. Zur Titration eines Gemisches von 5 ccm der Arsenitlösung, 10 ccm Wasser und 5 ccm Chlorwasserstoffsäure waren erforderlich 4.91 ccm Jodatlösung, die 48.6 mg As_2O_3 äquivalent sind. Jodometrisch wurden gefunden 48.8 mg.

Versuch 18. Angewandt: 20 ccm Arsenitlösung, 40 ccm Chlorwasserstoffsäure. Verbraucht 19.69 ccm Jodat, entsprechend 194.9 mg Arsentrioxyd. Jodometrisch fanden sich 194.7 mg.

Versuch 19. Angewandt: 15 ccm Arsenitlösung und 30 ccm Chlorwasserstoffsäure. Zur Titration verbraucht 14.79 ccm Jodat, entsprechend 146.4 mg Arsentrioxyd. Die jodometrische Titration ergab 146.3 mg.

Bei diesen Versuchen blieb das Gemisch 10 bis 60 Minuten vor der Titration stehen, ausgenommen bei Nr. 16, wo bereits nach etwa einer Minute titriert wurde. 15 Minuten sollen jedoch mindestens bis zur Titration vergehen. Kupfer stört die Titration von Arsen oder Antimon nicht. Das Arsen in Pariser Grün und ähnlichen Verbindungen kann sehr schnell und genau bestimmt werden, indem man die gewogene Substanz in 50 ccm Salzsäure (1.1 spez. Gew.) in einer verschlossenen Flasche löst, 5 ccm Chloroform und sodann bis fast zur Entfärbung des letzteren aus einer Bürette Jodatlösung hinzufügt. Nachdem das Gemisch 15 Minuten gestanden hat, wird die Titration in der gewöhnlichen Weise zu Ende geführt.

Versuch 20. 20 ccm der Arsenitlösung wurden wie bei Versuch 18 titriert und erforderten 8.95 ccm Jodat. Das gleiche Volumen dieser Lösung wurde mit 1 g Kupfersulfat versetzt und erforderte sodann 9.00 ccm Jodat zur Titration. In beiden Fällen waren 20 ccm rauchende Chlorwasserstoffsäure vorhanden.

Bestimmung von Eisen.

Jodchlorid wirkt auf Ferrosalze oxydierend und diese Reaktion kann zur Titration der letzteren in derselben Weise benutzt werden, wie für die Bestimmung des Antimons bereits beschrieben. Die Endreaktion ist langsam und entbehrt der Schärfe, welche die anderen Titrationen auszeichnet. Wenn die Färbung des Chloroforms durch Zusatz von Jodat zerstört ist, so kehrt sie allmählich zurück. Zusatz von Manganochlorid scheint für die Verschärfung der Endreaktion von Vorteil zu sein, doch bedarf dieser Punkt noch der näheren Aufklärung. Gegenwart von Oxalsäure beeinflufst die Resultate nicht, wie die folgenden Beleganalysen zeigen.

Versuch 21. Angewandt wurden 0.2492 g Ammoniumferrosulfat, 15 ccm der Jodlösung, 30 ccm Salzsäure und ein kleiner Krystall von Manganosulfat. Verbraucht wurden 21.77 ccm Jodatlösung, von denen 18.60 für das Jodid erforderlich waren, so dafs

3.17 ccm für das Eisen verblieben. Dies entspricht 35.44 mg Eisen oder 14.22 %. Theorie: 14.25 %.

Versuch 22. Angewandt wurden 2.0874 g Ammoniumferrosulfat, 20 ccm Wasser und 30 ccm Chlorwasserstoffsäure. Beim Titrieren mit einer Kaliumjodatlösung (B) die 2.10 % stärker war als eine $^1/_5$-norm. Lösung, von der also 1 ccm 11.42 mg Eisen äquivalent war, wurden 26.06 ccm verbraucht, entsprechend 297.6 mg Eisen oder 14.26 %.

Versuch 23. Es wurden 2.0843 g Ammoniumferrosulfat und ca. 1 g Oxalsäure, das übrige wie bei Nr. 22 angewandt. Verbraucht wurden 25.95 ccm der Jodatlösung B, welche 296.3 mg oder 14.22 % Eisen entsprechen.

Die hier beschriebene Methode ist ebenso allgemeiner Anwendung fähig wie die Bunsensche Destillationsmethode; die Resultate sind von derselben Genauigkeit wie die der letzteren; aufserdem kann man sie einfacher und schneller erhalten. In verschiedenen Fällen, wo Bunsens Verfahren nicht anwendbar ist, so z. B. bei der Titration von Arsen oder Antimon in Gegenwart von Kupfer läfst sich die hier beschriebene Methode ohne weiteres ausführen.

Chemical Laboratory of the University of Jowa, 5. Mai 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1903.

Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink.

Von

A. Thiel.

Dafs die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart mancher Schwermetallsalze sehr fehlerhaft ausfallen kann, ist eine längst bekannte Tatsache. Beim Eisen insbesondere habe ich in Gemeinschaft mit F. W. Küster vor einigen Jahren[1] den Grund für die bei der Ausfällung von Baryumsulfat aus ferrisalzhaltigen Lösungen beobachteten Abweichungen in der Bildung komplexer Anionen nachgewiesen. Wir haben damals auch verschiedene Wege angegeben, auf denen sich die fraglichen Fehlerquellen umgehen lassen. Bei dieser Gelegenheit wurde darauf hingewiesen, dafs die vorgeschlagene[2] Reduktion der Ferriionen zu Ferroionen nicht zum Ziele führen konnte, weil einerseits schon die Ferroionen nachteilig wirken, andererseits auch Zinkionen in einigermafsen beträchtlicher Konzentration die Entstehung sehr merklicher Fehler veranlassen.

Im Anschlusse an diese Beobachtungen sollen die folgenden Versuche zeigen, wie sich auch bei Gegenwart von Zink, das z. B. schon in einer ziemlich verdünnten (1 %igen) Zinkvitriollösung Fehler verursacht, die Schwefelsäure genau bestimmen läfst.

Die Fällung des Baryumsulfats geschah in der üblichen Weise, ebenso die weitere Behandlung des Niederschlages; vom Trocknen desselben wurde jedoch überall abgesehen; das Verbrennen in nassem Zustande bedeutet einen Zeitgewinn und wird in der analytischen Praxis vielfach ausgeübt.

Das Volum der Flüssigkeit betrug vor der Fällung überall 150 ccm.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 97; **21** (1899), 73; **22** (1900), 424; **25** (1900), 319.

[2] Heidenreich, *Z. anorg. Chem.* **20**, 233; Meineke, *Zeitschr. analyt. Chem.* **38**, 209 und 351.

Die benutzten Lösungen waren: etwa 0.5 n-H_2SO_4, n-$ZnCl_2$, etwa n-$BaCl_2$, 5.5 n-NH_3, 2 n-HCl.

I. Versuchsreihe.

Je 20 ccm Schwefelsäure wurden, wie üblich, mit 15 ccm Baryumchlorid heifs gefällt. Es wurden gefunden

1.0858; 1.0864; 1.0868; 1.0853, im Mittel 1.0861 g $BaSO_4$.

Die gröfste Abweichung vom Mittel beträgt 0.0008 g oder 0.07 %. Der durch Titration mit Borax ermittelte Gehalt der Schwefelsäure entsprach 1.0863 g $BaSO_4$, zeigt also gute Übereinstimmung mit dem Mittelwerte der Gewichtsanalyse.

II. Versuchsreihe.

Dieselbe Fällung wurde in Gegenwart von 10 ccm Zinkchloridlösung vorgenommen. Es wurden gewogen:

1.0832; 1.0822; 1.0822, im Mittel 1.0825 g $BaSO_4$, also 0.0036 g oder 0.33 % zu wenig.

Die Bestimmung der Schwefelsäure fällt also schon bei Gegenwart einer äquivalenten Zinkmenge in recht verdünnter Lösung ($^1/_{15}$ normal) deutlich zu niedrig aus.

Steigerung des Zinkzusatzes erhöht den Fehler, wie die folgende Reihe zeigt.

III. Versuchsreihe.

Fällung nach Zusatz von 20 ccm Zinkchlorid. Gefunden wurden 1.0805 und 1.0815, im Mittel 1.0810 g $BaSO_4$, d. h. 0.0051 g oder 0.47 % zu wenig.

Von der Annahme ausgehend, dafs die zu niedrigen Resultate, ähnlich wie beim Eisen, auf eine Komplexbildung unter Beteiligung der Zinkionen zurückzuführen seien,[1] stellte ich weitere Versuche an, bei denen die Konzentration der Zinkionen aufserordentlich vermindert war, einmal durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung, sodann auch durch Zusatz überschüssigen Ammoniaks bis zur völligen Komplexbildung. Diese beiden Mafsregeln führten jedoch nicht zum Ziele.

[1] Einen Zinkgehalt des unter solchen Bedingungen gefällten Baryumsulfats habe ich schon früher nachweisen können.

Bei der Ausfällung des Zinks als Sulfid und der darauffolgenden Fällung des Baryumsulfats ohne Rücksicht auf den Sulfidniederschlag wurde bedeutend zu wenig Baryumsulfat gefunden, vermutlich deswegen, weil bei der zur Wiederauflösung des Zinksulfides notwendigen Digestion mit überschüssiger Salzsäure wiederum unter Auflösung von Baryumsulfat Komplexbildung eintritt.

Bei der Anwendung überschüssigen Ammoniaks wurden verschiedene Resultate erzielt, je nachdem aus ammoniakalischer Lösung gefällt, sofort filtriert und der Niederschlag erst dann gewaschen wurde oder vor dem Filtrieren überschüssige Säure (Salzsäure oder Essigsäure) zugesetzt und erst nach längerem Digerieren damit filtriert wurde. Im ersteren Falle fielen die Resultate zu niedrig, im letzteren bei weitem zu hoch aus.

Die diesen Resultaten offenbar zu grunde liegende Beteiligung des komplexen Zinkammoniumions an der Fällung konnte noch nicht weiter studiert werden.

Die so gefundenen Mengen Baryumsulfat anzuführen, dürfte sich erübrigen, da dieses Kapitel noch nicht abgeschlossen ist.

Brauchbare Resultate wurden nun aber erzielt durch Verminderung der Zinkionenkonzentration bei Vermeidung der Bildung komplexer Ionen und bei der Wahl einer Fällungsform, die zur Wiederauflösung keinen bedeutenden Überschufs an Säure erfordert.

IV. Versuchsreihe.

Zu 20 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Zinkchlorid wurde tropfenweise Ammoniak hinzugefügt, bis alles Zink als Hydroxyd gefällt war und Phenolphtalein schwach rosa gefärbt wurde. Dann wurde ohne Rücksicht auf den Zinkniederschlag die Schwefelsäure mit Baryumchlorid heifs gefällt und sofort Salzsäure zugesetzt, bis die durch einige Tropfen Methylorange hervorgerufene Gelbfärbung der Flüssigkeit in ein reines Rot umgeschlagen war. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde die erkaltete Flüssigkeit filtriert.

Das Baryumsulfat wog 1.0872 und 1.0854, im Mittel 1.0863 g.

Bei Anwendung von 20 ccm Zinkchlorid wurden gefunden 1.0858 und 1.0865, im Mittel 1.0862 g $BaSO_4$.

Das Mittel aller vier Versuche ist 1.0862 g, also genau richtig.

Es war nun interessant, zu untersuchen, ob sich, ähnlich wie beim Eisen, die beobachteten Fehler auch so vermeiden lassen, dafs man die Zinkionen zwar nicht beseitigt, aber ihr Zusammentreten

mit den Schwefelsäureionen zu Komplexen verhindert. Dies liefs sich am einfachsten so bewirken, dafs nicht das Gemisch von Schwefelsäure und Zinkchlorid mit Baryumchlorid, sondern ein Gemisch von Baryumchlorid und Zinkchlorid mit Schwefelsäure gefällt wurde.

Dazu diente die

V. Versuchsreihe.

10 ccm Barymchlorid, welche bei der Fällung mit überschüssiger Schwefelsäure 1.1217 und 1.1212, im Mittel 1.1215 g Baryumsulfat gegeben hatten, wurden mit 10 ccm Zinkchlorid versetzt und mit 30 ccm Schwefelsäure gefällt. Es wurden gefunden 1.1214 und 1.1203, im Mittel 1.1209 g $BaSO_4$, d. h. 0.0006 g oder 0.05% zu wenig. Die Fällung erfolgt also in dieser Form durchaus vollständig und richtig.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dafs die bei der Fällung zinkhaltiger Schwefelsäure mit Chlorbaryum beobachteten Fehler durch die gleichzeitige Anwesenheit von Sulfat- und Zinkionen bedingt werden, höchstwahrscheinlich also auf eine Komplexbildung zurückzuführen sind.

Die beim Eisen mit Erfolg versuchte Umgehung der Komplexbildung durch Anwendung der kalten Fällung ist beim Zink nicht gelungen.

Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink läfst sich also durchaus genau ausführen, wenn vor dem Zugeben des Baryumchlorids alles Zink gerade als Hydroxyd mit Ammoniak abgeschieden und vor dem Filtrieren durch wenig überschüssige Säure wieder gelöst wird.

Clausthal, Chemisches Institut der Bergakademie, April 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1903.

Die Änderung des Absorptionskoëffizienten von Ammoniak in Wasser durch Harnstoffzusatz.

Von

Franz Goldschmidt.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Konstitution wässeriger Ammoniaklösungen[1] hatte ich versucht, die Hydratationskonstante des Ammoniaks, d. h. die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$NH_3 \text{ gelöst} + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

aus der Dampfdruckerniedrigung des Ammoniaks durch Zusatz von Harnstoff zu seiner wässerigen Lösung zu bestimmen. Es hatte sich hierbei für diese Konstante k ein negativer Wert ergeben, dem ich natürlich keine physikalische Bedeutung beilegen konnte. Dies Ergebnis beruht jedoch auf einer fehlerhaften Aufstellung der Reaktionsgleichungen.[2]

Bedeutet l den Henryschen Absorptionskoëffizienten für NH_3-Gas, k die Hydratationskonstante, k_1 die wahre Konstante der elektrolytischen Dissoziation des NH_4OH, so gelten in Ammoniaklösungen folgende Gleichungen:[3]

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 97.

[2] Die Herren Rothmund und Drucker waren so freundlich, mich auf diesen Fehler aufmerksam zu machen. Die Richtigstellung und Neuberechnung der Versuche sollte erst gelegentlich der Publikation einer bereits seit längerer Zeit im Breslauer chemischen Institut in Angriff genommenen Experimentaluntersuchung erfolgen. Infolge des kürzlich erschienenen Referates von Böttger in *Ostwalds Zeitschr.* **43**, 507 sehe ich mich jedoch veranlafst, dieselben schon jetzt zu veröffentlichen. Das auf S. 104—105 meiner genannten Abhandlung begangene Versehen lag in der Vernachlässigung der Beeinflussung von c (der „scheinbaren Dissoziationskonstante") durch den Harnstoffzusatz.

[3] Vergl. S. 104—105 meiner Abhandlung.

$$[NH_3\,aq] = l\,[NH_3\text{-Gas}]$$

$$[NH_3\,aq].[H_2O] = k.[NH_4OH]$$

$$[NH_4']^2 = k_1\,[NH_4OH] = \frac{k_1}{k}[NH_3\,aq].[H_2O] = \frac{k_1\,l}{k}.[NH_3\text{-Gas}].[H_2O].$$

Vermindert man durch Zusatz eines indifferenten Stoffes, z. B. Harnstoff, die aktive Masse des Wassers (NERNST), so erhält man für eine solche Lösung die entsprechende Gleichung:

$$[NH_4']'^2 = \frac{k_1\,l}{k}.[NH_3\text{-Gas}]'.[H_2O]'$$

oder durch Division:

$$\frac{[NH_4']'^2.[NH_3].[H_2O]}{[NH_4']^2.[NH_3]'.[H_2O]'} = 1.$$

Die linke Seite nimmt dann, wie ich gezeigt habe, die Form an:

$$\frac{\lambda'^2.p.[H_2O]}{\lambda^2.p'.[H_2O]'},$$

wenn λ und λ' die Äquivalentleitfähigkeiten, p und p' die Partialdrucke des NH_3 in den Lösungen ohne und mit Harnstoffzusatz bedeuten.

Die Gröfsen λ und p hatte ich für die Ammoniakkonzentrationen 0.55, 0.82 und 1.1 normal und die Harnstoffkonzentrationen 1.0 und 1.5 normal bestimmt und die Gröfsen $[H_2O]'$ aus den spezifischen Gewichten berechnet. Die Ausrechnung ergibt jedoch keineswegs, dafs der Ausdruck $\frac{\lambda'^2.p.[H_2O]}{\lambda^2.p'.[H_2O]'} = 1$ ist, sondern man erhält folgende Werte (cf. l. c. S. 115):

NH_3	CON_2H_4	$\frac{\lambda^2.p'[H_2O]'}{\lambda'^2.p.[H_2O]}$
0.553	1.0	1.28
0.553	1.5	1.44
0 820	1.0	1.30
0.820	1.5	1.49
1.106	1.0	1.32
1.106	1.5	1.46

Diese beträchtlichen Abweichungen von der Theorie zwingen zu dem Schlufs, dafs die Konstanten l, k oder k_1 durch den Harnstoffzusatz verändert werden. Eine Änderung von k_1, der elektrolytischen Dissoziationskonstante, ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da nach HANTZSCH[1] die Leitfähigkeit von Salzen durch Harnstoffzusatz fast gar nicht beeinflufst wird. Ebensowenig ist eine Abhängigkeit der Hydratationskonstante k vom Harnstoffzusatz zu erwarten. Vielmehr werden diese Abweichungen wohl fast ausschliefslich durch die Veränderung von l bedingt sein, eine Möglichkeit, die ich schon in meiner ersten Abhandlung andeutete. Eine solche Verminderung des Absorptionskoëffizienten oder der Löslichkeit durch den Zusatz eines indifferenten Stoffes ist für Gase, Flüssigkeiten und feste Stoffe in neuerer Zeit häufig beobachtet worden,[2] allerdings zeigten sich in den bisher untersuchten Fällen nur Elektrolyte als wirksam.

Die relative Löslichkeitserniedrigung des Ammoniaks durch Harnstoffzusatz $\left(\frac{1}{n}\left[1-\frac{l'}{l}\right]\right)$ ist nach obiger Tabelle bei 25°, wenn $\frac{\lambda'^2 . p . [H_2O]}{\lambda^2 . p' . [H_2O]'} = \frac{l'}{l}$ ist:

NH_3	CON_2H_4	$\frac{1}{n}\left[1-\frac{l'}{l}\right]$
0.553	1.0	0.22
0.553	1.5	0.21
0.820	1.0	0.23
0.820	1.5	0.22
1.106	1.0	0.24
1.106	1.5	0.21

Diese Tabelle zeigt, dafs die relative Löslichkeitserniedrigung ziemlich unabhängig ist von der Konzentration des Ammoniaks sowohl als auch von der des Harnstoffs, d. h. des indifferenten Zusatzes, was auch in den übrigen bisher untersuchten Fällen zutrifft.

[1] *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 332. Man könnte allerdings glauben, dafs die NH_4OH-Dissoziationskonstante als die eines schwachen Elektrolyten trotzdem beeinflufst werden könnte, doch ist es nach dem Ergebnis meiner und anderer Arbeiten wahrscheinlicher, dafs man NH_4OH als einen starken Elektrolyten anzusehen hat.

[2] Eine Zusammenstellung vergl. bei ABEGG u. RIESENFELD, *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 108.

Diese Löslichkeitsverminderung des Ammoniaks durch Harnstoff läfst sich nun nicht direkt mit den von ABEGG und RIESENFELD (l. c.) für Salze erhaltenen Werten vergleichen. Denn diese Autoren haben die Löslichkeitsbeeinflussung des gesamten in Lösung befindlichen Ammoniaks $NH_3 + NH_4OH + NH_4^{\cdot}$ berechnet, während obige Tabelle nur für das als Gas gelöste NH_3 gilt. Ein Vergleich ist jedoch möglich mit der Löslichkeitsverminderung, welche die indifferenten Gase H_2 und N_2O, auch CO, erfahren. Es ergibt sich, dafs der Einfluſs des Nichtelektrolyten Harnstoff von derselben Gröfsenordnung ist, wie der der Elektrolyte auf jene Gase $\left(\frac{1}{n}\left[1 - \frac{l'}{l}\right] = 0.2 \text{ bis } 0.3\right)$. Diese abnorm starke Wirkung des Harnstoffs findet ihre Erklärung vielleicht in der Tatsache, dafs sowohl er wie Ammoniak Basen sind und diese Körperklasse, wie SACKUR[1] hervorgehoben hat, eine aufserordentlich starke gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung zeigt, die nicht von der absoluten, sondern der relativen Stärke der beiden Basen abzuhängen scheint. Demzufolge müfste Harnstoff die Löslichkeit indifferenter Gase nur wenig oder gar nicht vermindern, und tatsächlich ergaben die Versuche ROTHS[2] für Stickoxydul in Harnstofflösung fast die gleiche Löslichkeit, wie in reinem Wasser. Aus seinen Messungen berechnet sich nämlich bei 25° folgende relative Löslichkeitserniedrigung des Stickoxyduls durch Harnstoff:

$n\ CON_2H_4$	$\frac{1}{n}\left[1-\frac{l'}{l}\right]$
0.552	0.020
0.629	0.023
1.061	0.027
1.216	0.007
1.661	0.007

Dieselbe ist also von ganz anderer Gröfsenordnung als die des NH_3 durch Harnstoff.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 1242.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **24** (1897), 123.

Breslau, Mai 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1903.

Das Atomgewicht des Lanthans.

Von

Harry C. Jones.[1]

Bei einer vor kurzer Zeit[2] beschriebenen Bestimmung des Atomgewichtes von Lanthan fanden Brauner und Pavlíček den Wert 139.04. Eine sorgfältige Prüfung ihrer Veröffentlichung zeigt, dafs sie eine grofse Summe mühevoller Arbeit aufgewendet haben und nach einigen Richtungen mit grofser Sorgfalt vorgegangen sind. Der von ihnen gefundene Wert differiert jedoch von dem von mir angegebenen[3] um etwas mehr als $^1/_4$ einer Einheit.

Es ist demnach klar, dafs eine verborgene Fehlerquelle wenigstens in einer der Bestimmungsreihen — vielleicht auch in beiden — vorhanden sein mufs.

Aus diesem Grunde wurde der Versuch unternommen, wenn möglich, die Ursache der Differenz der von Brauner und in diesem Laboratorium gefundenen Werte zu entdecken.

Eine Prüfung der Arbeit von Brauner und Pavlíček, die vollständig erst nach dem Erscheinen meiner Untersuchung publiziert wurde, überzeugte mich, dafs dort in gewissen Beziehungen möglicherweise Fehlerquellen nicht ausgeschlossen sind, während in anderen Beziehungen die Verfasser zweifellos sehr grofse Sorgfalt an den Tag gelegt haben.

Ihre eigene, ziemlich allgemeine Kritik einer grofsen Anzahl von Untersuchungen sorgfältiger Forscher am Schlusse ihrer Arbeit: „alle Atomgewichtsbestimmungen der seltenen Erdelemente, die während des 19. Jahrhunderts nach der synthetischen Sulfatmethode ausgeführt wurden, sind mit einem

---

[1] Nach dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Journ. Chem. Soc.* **81** (1902), 1243.

[3] *Am. Chem. Journ.* **28** (1902), 23.

Fehler behaftet, der das Atomgewicht herabdrückt und sich mit der Basizität der Erden vermindert“ schien mir durch die Versuche nicht genügend gerechtfertigt zu sein. Offenbar hängt dies von der Temperatur ab, auf die die Sulfate erhitzt wurden, und ferner von der Erhitzungsdauer, dem freien Luftzutritt u. s. w. Dieser Punkt war in meiner früheren Untersuchung sorgfältig geprüft worden; als Indikator wurde dort Methylorange benutzt und es konnte nicht die geringste Spur von Azidität entdeckt werden.

Ganz neuerdings ist[1] eine Kritik meiner Arbeit von Brauner erschienen, in der eine Reihe von Einwänden geltend gemacht werden. Brauner nimmt an, dafs mein Material nicht hinreichend cerfrei war, nachdem ich gesagt hatte, dafs „das Oxalat dann in Oxyd übergeführt und spektroskopisch von L. E. Jewell geprüft wurde, dessen Untersuchungen auf diesem Gebiete wohl bekannt sind. Die einzige Verunreinigung, die entdeckt werden konnte, war eine Spur von Cer, die nicht gröfser und wahrscheinlich sogar kleiner war als 0.01 %.“ Diese Analyse wurde mit einem grofsen Rowlandspektroskop von einem der erfahrensten der lebenden Spektroskopiker ausgeführt und ich denke daher, dafs das Resultat akzeptiert werden kann, trotzdem Brauner anderer Ansicht ist. Eine kurze Überlegung wird jedoch jeden überzeugen, dafs Spuren von Cer nur einen zu vernachlässigenden Einflufs ausüben können, da das Atomgewicht des Cers dem des Lanthans sehr nahe liegt. Brauners Verdacht, dafs bei meinen Bestimmungen etwas Oxyd durch Verspritzen verloren gegangen sei, würde bei sorgfältigem Lesen dessen, was über diesen Punkt gesagt ist, nicht aufgekommen sein.

Die verschiedenen anderen Punkte, die Brauner erwähnt, betreffen Dinge, die von jedermann bei einer einigermafsen sorgfältigen Analyse beobachtet werden, und um so sorgfältiger natürlich bei einer Atomgewichtsbestimmung; es liegt deswegen für mich kein Grund vor, sie hier zu besprechen.

Mögliche Fehlerquellen bei der Untersuchung von Brauner.

Beim Lesen der Arbeit von Brauner und Pavlíček fiel mir besonders die Angabe auf, dafs sie das Lanthanoxyd in einem Platintiegel erhitzten, der in einem zweiten Platintiegel stand. Die

[1] *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 317.

Verfasser selbst stellen fest, dafs das Oxyd „in Berührung mit den heifsen Wänden des Platintiegels eine aufserordentlich schwachgelbliche Färbung annahm. Diese Färbung war wenig ausgeprägter bei den höheren Fraktionen.“

Bei meiner eigenen Untersuchung hatte ich zuerst die gleiche Methode zum Erhitzen des Oxyds auf konstantes Gewicht angewendet. Auch ich hatte beobachtet, dafs das Oxyd in der Nähe des Platins gefärbt wurde, und hatte darauf sofort die Anwendung von Platintiegeln aufgegeben und an deren Stelle Porzellantiegel benutzt. Ich vermutete, dafs die Farbenänderung auf eine Änderung in der Zusammensetzung des Oxyds zurückzuführen sei, was sich weiterhin als sehr wahrscheinlich erweisen wird.

Brauner bestimmte die Menge des sauren Sulfates in seinem Produkt durch Titration mit einer Alkalilösung und führte eine entsprechende Korrektion ein. Es ist schwierig, zu erkennen, wie er die Zusammensetzung des sauren Sulfats feststellte, das in so geringen Mengen vorhanden war. Diese Zusammensetzung konnte natürlich nicht aus der Zusammensetzung des unter ganz anderen Bedingungen bereiteten sauren Sulfats abgeleitet werden.

Man sucht in Brauners Mitteilung vergeblich eine Angabe über eine sorgfältige spektroskopische Prüfung des von ihm benutzten Materials. Diese Bemerkung bezieht sich nicht auf ein Studium der Absorptionsspektra, da manche Stoffe ein solches charakteristisches Absorptionsspektrum nicht liefern; sicherlich aber dürfte heute kein Material für Atomgewichtsbestimmungen verwendet werden, dessen Emissionsspektrum nicht sorgfältig photographiert und verglichen ist, um Gegenwart oder Abwesenheit fremder Substanzen zu erkennen. Diese Forderung ist besonders notwendig bei den seltenen Erden, bei denen wegen der ungewöhnlichen Ähnlichkeit der Stoffe in ihren chemischen Eigenschaften, chemische Methoden nicht imstande sind, zur Auffindung von Verunreinigungen zu führen, wenn diese wieder aus seltenen Erden bestehen. Ich zweifle nicht daran, dafs das Rowlandspektroskop Brauner überzeugt haben würde, dafs sein Lanthan wenigstens Spuren von Verunreinigungen enthielt. — Ein anderer Punkt der Untersuchung von Brauner und Pavlíček scheint einer besonderen Besprechung zu bedürfen. Sie sagen[1]: „Beim Erhitzen des Salzes (Lanthansulfat) auf eine Temperatur, die in einigen Fällen schliefslich 600° überstiegen haben

[1] *Journ. Chem. Soc.* **81** (1902), 1252.

mag, kann der den Wänden des Platintiegels anliegende Teil des Salzes zum Teil in basisches Salz verwandelt werden, der Teil, der der Mitte näher liegt, mag normales Salz sein und die obere innerste Schicht mag aus etwas unvollständig zersetztem sauren Sulfat bestehen."

Dies würde zeigen, dafs das Sulfat nicht überall gleichförmig erhitzt war; die äufsere Schicht war am höchsten erhitzt, die mittlere weniger hoch, während die innerste noch geringerer Erhitzung ausgesetzt war. Dies ist durchaus erklärlich, wenn wir die von Brauner und Pavlíček zum Erhitzen des Sulfats benutzte Vorrichtung betrachten. Sie sagen,[1] dafs „der Platintiegel in der Mitte eines grofsen Porzellantiegels befestigt war, in dessen Deckel sich ein bis 550° gebendes Thermometer befand, durch welches wenigstens die Gröfsenordnung der Temperatur angezeigt wurde. Der gröfsere Tiegel war in eine gröfsere Platte von Asbestpappe eingesetzt, um die Verbrennungsprodukte der Kohle auszuschliefsen."

Unter den geschilderten Bedingungen, mit einem derartig schmalen Luftraum um den Platintiegel mufs natürlich das Sulfat um so weniger hoch erhitzt werden, je mehr die Entfernung von den Tiegelwandungen zunimmt, und die Temperatur, die das in der Luft des inneren Tiegels hängende Thermometer anzeigte, mag in nicht sehr enger Beziehung gestanden haben zur Temperatur des die Wände des Platintiegels berührenden Lanthansulfats. Das Thermometer hat offenbar eine wesentlich niedrigere Temperatur angezeigt, als sie die äufsere Lanthansulfatschicht besafs, und infolgedessen konnte es nicht Aufschlufs geben über die genaue Temperatur der letzteren. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dafs die äufsere Schicht des Sulfats zum Teil in basisches Sulfat zersetzt war, während sich in der inneren Schicht noch saures Sulfat vorfand.

Einige neue Bestimmungen des Atomgewichtes von Lanthan.

Ich entschlofs mich, meine frühere Arbeit über das Atomgewicht des Lanthans zu wiederholen, und zwar mit vergröfserter Vorsicht beim Erhitzen der Substanzen und beim Trocknen vor der Wägung. Ich ging davon aus, dafs bei der Wiederholung der Bestimmungen möglicherweise eine Fehlerquelle aufgefunden werden könnte, die bisher übersehen worden war. Das Oxyd wurde in einem Porzellantiegel über dem Gebläse hoch erhitzt und war vollkommen weifs;

[1] *Journ. Chem. Soc.* **81** (1902), 1250.

es wurde sodann rotglühend in einen mit frischem Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator gebracht und kühlte darin ab. Schliefslich wurde es in dem Platintiegel gewogen, in dem die Bestimmung ausgeführt werden sollte; Tiegel und Oxyd waren in einem Wägeglas mit eingeschliffenem Stopfen eingeschlossen. Die übrigen Operationen bei der Synthese des Sulfats waren im wesentlichen dieselben, wie bei der ersten Bestimmungsreihe. Das Sulfat wurde immer in einem Platintiegel gewogen, der noch heifs in ein mit eingeschliffenem Stopfen versehenes Wägeröhrchen gebracht wurde und in einem Exsikkator über frischem Phosphorpentoxyd erkaltete. Besondere Sorgfalt wurde verwendet auf die Prüfung auf saures Sulfat, für die als Indikator Methylorange benutzt wurde. Eine bestimmte Anzahl Tropfen des Indikators wurden der Lanthansulfatlösung zugesetzt, und die gleiche Tropfenzahl wurde mit reinem destillierten Wasser vermischt. Das zum Lösen des Lanthansulfats und zum Vergleich benutzte Wasser war zuerst über Chromsäure, sodann über Bariumoxyd destilliert worden und besafs ein Leitvermögen von 1.2×10^{-6}. Die zwei Gefässe, von denen das eine Indikator und Lanthansulfatlösung, das andere Indikator und reines Wasser enthielt, wurden im Laboratorium den verschiedenen Lehrern und fortgeschrittenen Praktikanten vorgeführt und diese wurden ersucht, zu entscheiden, welche Lösung saure Reaktion zeigte; kein einziger konnte irgendwelchen Unterschied auffinden.

Es wurde dann bei jedem Versuch die Löslichkeit des Lanthansulfats in Wasser sorgfältig geprüft. Das Sulfat löste sich sogleich bei der Berührung mit Wasser und zeigte nicht das von Brauner und Pavlíček[1] beschriebene Verhalten. Dies überzeugt mich davon, dafs Brauner und Pavlíček berechtigt waren, zu schliefsen, dafs ihr Sulfat nicht homogen wäre, und dafs die Ursache der Heterogenität ihres Materiales, wie schon vermutet, zu suchen sei in der Erhitzung in einem Luftbade, das zu klein war, um ein gleichförmiges Erhitzen des Salzes zu gewährleisten.

Resultate.

Folgendes sind die Ergebnisse von fünf Bestimmungen:

	La_2O_3	$La_2(SO_4)_3$	$3(SO_3)=240.18$	Atomgewicht d. La
I.	1.2161	2.1132	0.8971	138.79
II.	1.6311	2.8342	1.2031	138.81
III.	1.7804	3.0938	1.3134	138.79
IV.	1.4168	2.4619	1.0451	138.80
V.	1.9702	3.4235	1.4533	138.80

Mittel = 138.80

[1] *Journ. Chem. Soc.* **81** (1902), 1252.

Der Mittelwert dieser Resultate 138.80 weicht von dem Mittel der ersten zehn Bestimmungen[1] — 138.77 — nicht mehr ab, als die möglichen Versuchsfehler betragen.

Bestimmung des Atomgewichtes von Lanthan, aus Oxyd, das in Platin erhitzt war.

Nachdem für das Atomgewicht des Lanthans in dieser Bestimmungsreihe im wesentlichen derselbe Wert gefunden worden war, wie bei den früheren Versuchen, schien es mir ratsam, eine oder zwei Bestimmungen in der Weise durchzuführen, dafs ich das Oxyd in einem Platintiegel erhitzte, der — ebenso wie bei Brauner — in einem anderen Platintiegel stand. Die beiden Platintiegel waren voneinander durch einen schmalen Streifen Asbestpapier getrennt, so dafs sie nach dem Erhitzen auf dem Gebläse nicht aneinander haften konnten. Bei der ersten der folgenden Bestimmungen wurde das Oxyd zwei Stunden lang in Platin erhitzt. Obgleich das Oxyd beim beliebig langen Erhitzen in Porzellan völlig weifs blieb, zeigte es nach dem Erhitzen in Platin in der beschriebenen Weise eine ausgesprochene Färbung, besonders in der Nähe der Platinwände, wo es am höchsten erhitzt war. — Bei der zweiten unten aufgeführten Bestimmung wurde das Oxyd fünf Stunden lang im Platintiegel erhitzt; es zeigte dann eine tiefere Färbung als das weniger lang erhitzte Oxyd.

	La_2O_3	$La_2(SO_4)_3$	$3(SO_3)=240.18$	Atomgewicht d. La
I.	1.2820	2.2264	0.9444	139.02
II.	1.3885	2.4110	1.0225	139.07

Die so erhaltenen Resultate sind nicht nur viel höher als die bei meiner Untersuchung gefundenen, sondern sie unterscheiden sich auch merklich nach der Zeitdauer, während welcher das Oxyd in Platin erhitzt wurde.

Der höhere Wert würde anzeigen, dafs das Lanthanoxyd in Platin eine geringe Oxydation erlitten hat. Dies wurde in der Weise geprüft, dafs das mehrere Stunden in Platin geglühte Oxyd in ein Porzellanschiffchen übergeführt und dieses in einem weiten Hartglasrohr im Wasserstoffstrome auf einem Verbrennungsofen geglüht wurde. Unter diesen Verhältnissen erlitt das Oxyd einen

[1] *Am. Chem. Journ.* **28** (1902), 33.

Gewichtsverlust. Der Verlust betrug 0.002 g pro Gramm Oxyd, als dieses ein bis zwei Stunden im Wasserstoffstrome geglüht wurde.

In den allerersten Stadien meiner Untersuchung über das Atomgewicht des Lanthans erhitzte ich das vollkommen weifse Oxyd — erhalten durch Zersetzung des Oxalats und Erhitzen des Oxyds in Porzellan — zwei Stunden lang im Wasserstoffstrome auf helle Rotglut, ohne den geringsten Gewichtsverlust auffinden zu können. Es ist natürlich durchaus notwendig in dieser Untersuchung, dafs unter den oben angegebenen Bedingungen das Oxyd keinen Gewichtsverlust erleidet, denn sonst würde es sehr wahrscheinlich sein, dafs wir mit dem Sesquioxyd zu tun haben, das eine geringe Menge eines höheren Lanthanoxyds enthält.

Nach meiner Ansicht geben die angeführten Tatsachen befriedigenden Aufschlufs über den Unterschied zwischen Brauners Resultaten und den meinigen. Wenn Brauner das Oxyd nur in Porzellan und nicht in Platin erhitzen würde, so würde er einen niedrigeren Wert für das Atomgewicht des Lanthans finden.

Bezüglich des Atomgewichtes des Praseodyms ist es fast überflüssig, das bereits Gesagte nochmals zu wiederholen. Die Frage über die Gegenwart sowohl von saurem als von basischem Salz wurde sorgfältig erwogen[1] und das Resultat vor fünf Jahren mitgeteilt. Nichtsdestoweniger behaupten Brauner und Pavlicěk:[2] „Keiner hat jedoch die andere Seite der Frage betrachtet; wie können wir ermitteln, ob das Sulfat nicht einen Überschufs an Schwefelsäure enthielt.“ Das Mittel meiner Resultate (140.46) stimmte so gut mit dem gleichzeitig durch den mit Cléve arbeitenden von Schéele[3] bestimmten Werte (140.40) überein, dafs sowohl von Schéele[4] als mir ein Weiterarbeiten in dieser Richtung überflüssig erschien. Besonders traf dies zu, wenn wir berücksichtigten, dafs die beiden Untersuchungen mit ganz verschiedenem Material ausgeführt waren, das aus verschiedenen Quellen stammte und in verschiedener Weise gereinigt worden war, und wenn wir ferner in Betracht zogen, dafs die Bestimmungen — obgleich im wesentlichen nach der gleichen Methode ausgeführt — doch in Bezug auf die Einzelheiten des Erhitzens von Oxyd und Sulfat voneinander abwichen.

---

[1] *Am. Chem. Journ.* **20** (1898), 353.
[2] *Journ. Chem. Soc.* **81** (1902), 1249.
[3] *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 310.
[4] *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 57.

Die Temperaturen, auf die diese Substanzen in den beiden Bestimmungsreihen erhitzt wurden, waren wahrscheinlich sehr verschieden.

Wenn wir alle diese Tatsachen berücksichtigen, so ist die Übereinstimmung zwischen den Resultaten von Scheeles und den meinigen tatsächlich ganz bemerkenswert, so dafs es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dafs Einwürfe, wie die von Brauner angeführten, der Begründung entbehren. Wenn solche Einwände gelten würden, so wäre es fast unverständlich, dafs die Fehlerquellen die beiden Bestimmungsreihen in derselben Weise und in genau demselben Grade beeinflufst hätten.

Brauners Wert für das Atomgewicht des Praseodyms weicht von dem von Scheeleschen und meinem Werte ungefähr um eine halbe Einheit ab. Brauners Zahl für das Atomgewicht des Neodyms ist in einer Bestimmungsreihe fast mit meinem Werte identisch; in einer anderen Reihe ist sie um 0.2 Einheiten höher. Wenn diese Differenzen nicht in derselben Weise wie beim Lanthan erklärt werden können, so ist bis jetzt eine zufriedenstellende Erklärung nicht zu erbringen.

John Hopkins University, Baltimore, April 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1903.

Über Verbindungen von Metallhaloiden mit organischen Basen.

Von

Carl Renz.

Die Zahl der Metallverbindungen mit organischen Basen hat vornehmlich in den letzten Jahren ganz aufserordentlich grofse Dimensionen angenommen. Da diese Doppelverbindungen nicht nur wichtigen, praktischen Zwecken (zur Erkennung, Charakterisierung und Trennung organischer Basen, sowie zum Nachweis von unbeständigen Metallverbindungen in ihren beständigeren Komplexen mit organischen Basen) dienen, sondern auch vor allem durch die stereochemischen Betrachtungen von Werner[1] eine grofse theoretische Bedeutung erlangt haben, erscheint es nicht ohne Wert, die grofse Anzahl der hier in Betracht kommenden Verbindungen geordnet zusammenzustellen.

Diese Aufgabe ist vor einigen Jahren von Reitzenstein[2] gelöst worden.

Da aber seit dieser Veröffentlichung bereits eine grofse Zahl neuer Verbindungen gewonnen worden ist und ich[3] mich seit einiger Zeit mit der Herstellung von Metallhaloid organischen Verbindungen beschäftige, so habe ich es unternommen, unter Ausfüllung einiger Lücken, eine geordnete Zusammenstellung von Verbindungen der Metallhaloide mit Pyridin und Chinolin zu geben, da diese Basen nach allgemeinen Erfahrungen am leichtesten derartige Komplexe liefern. Die Ausfüllung der Lücken bezieht sich auf die Herstellung von Salzen der genannten Basen mit Indium-, Niob-, Ruthenium-, Iridium-, Beryllium-, Thallium-, Gold- und Uranhaloiden, deren Beschreibung hier zunächst folgen soll.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **3**, 267.

[2] *Z. anorg. Chem.* **18**, 253.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1110. 1954. 2768.

Indiumverbindungen.

Indiumchlorid - Pyridin.

$InCl_3 3(C_5H_5N)$.

Wie in Wasser, so löst sich Indiumchlorid auch in Alkohol leicht zu einer klaren Flüssigkeit. Wird zu einer solchen alkoholischen Indiumchloridlösung Pyridin gesetzt, so beginnt alsbald das Indiumchlorid-Pyridin in feinen, weifsen Nadeln auszukrystallisieren, die rasch das ganze Gefäfs erfüllen.

Die Verbindung wird abgesaugt und mit Äther, in dem sie unlöslich ist, gewaschen.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Berechnet %
0.3400	27.2 ccm (19°, 759 mm)	9.18 N	9.20 N
0.2206	0.3219 CO_2	39.79 C	39.45 C
0.2206	0.0725 H_2O	3.65 H	3.70 H
0.1812	0.0550 In_2O_3	25 In	24.88 In
1.6109	0.4896 In_2O_3	25.1 In	24.88 In

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung:

$$InCl_3(C_5H_5N)_3.$$

Die Doppelverbindung ist ein Gegensatz zu freiem Indiumchlorid, das äufserst zerfliefslich und auch zersetzlich ist, recht haltbar und gar nicht hygroskopisch. In Alkohol ist sie löslich, in Äther unlöslich, beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung unter Abscheidung von Indiumhydroxyd ein.

Indiumchlorid-Pyridinchlorhydrat.

$InCl_3 3(C_5H_5NHCl)$.

Aus vermischten salzsauren Lösungen von Indiumchlorid und Pyridinchlorhydrat scheiden sich nach längerem Stehen kleine, glänzende Krystalle ab. Das Lösungsgemisch wird auf dem Wasserbad konzentriert, die Krystallmasse abgesaugt und zur Lösung von mit ausgeschiedenem Pyridinchlorhydrat gründlich mit Amylalkohol behandelt, während das Indiumchlorid-Pyridinchlorhydrat als weifses

Krystallpulver ungelöst zurückbleibt. Nach weiterem Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum ergab die Analyse:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Berechnet %
1.5676	0.3740 In_2O_3	19.7 In	20.08 In
0.8934	0.2185 In_2O_3	20.2 In	20.08 In
0.2102	0.2460 CO_2	31.91 C	31.76 C
0.2102	0.0630 H_2O	3.33 H	3.20 H
0.2246	0.2610 CO_2	31.60 C	31.76 C
0.2246	0.0632 H_2O	2.99 H	3.20 H
0.2770	16.8 ccm N (15°, 751 mm)	7.02 N	7.4 N
0.1832	12.8 ccm N (20°, 748 mm)	7.8 N	7.4 N
0.5454	0.8228 AgCl	37.3 Cl	37.53 Cl

Diese Werte führen zu der Formel:

$$InCl_3 3(C_5H_5NHCl).$$

Indiumchlorid-Chinolinchlorhydrat.

$$InCl_3 4(C_9H_7NHCl).$$

Indiumoxyd wird in verdünnter Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung eine solche von Chinolinchlorhydrat gesetzt. Das Indiumchlorid-Chinolinchlorhydrat krystallisiert in weifsen Nädelchen aus, wird abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen.

Durch Wasser tritt Zersetzung ein, unter Abscheidung von Indiumhydroxyd, in Salzsäure dagegen ist die Verbindung unzersetzt löslich ebenso in Alkohol; in Äther dagegen unlöslich.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$InCl_3(C_9H_7NHCl)_4.$$

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Berechnet %
0.1376	8 ccm (20°, 751.4 mm)	6.56 N	6.36 N

Mit Anilin und Dimethylanilin konnten keine Komplexe erhalten werden.

Niobverbindungen.

Die Doppelverbindungen des Niobpentachlorids mit organischen Basen sind wenig haltbar, aber trotzdem noch weitaus beständiger als das freie Niobpentachlorid, das sich schon an der Luft unter Ausstofsung von Salzsäuredämpfen zersetzt.

Niobpentachlorid ist in absolutem Alkohol klar löslich.

Niobchlorid-Piperidin.

$NbCl_5(C_5H_{11}N)_6$.

Diese charakteristische Verbindung scheidet sich beim Zugiefsen einer ziemlich konzentrierten absolut alkoholischen Niobchloridlösung zu Piperidin alsbald in schönen, weifsen, zu Sternen gruppierten Nadeln ab. Dieselben werden abgesaugt und mit einer Spur von absolutem Alkohol, in dem sie zwar etwas löslich sind, gewaschen und dann zwischen Filtrierpapier abgepreſst und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Ein Umkrystallisieren aus Alkohol ist nicht ratsam, da sich die sonst weifse Substanz augenscheinlich unter Braunfärbung zersetzt.

Die Verbindung ist etwas hygroskopisch und durch Flüssigkeiten leicht zersetzlich.

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Berechnet %
0.2012	21 ccm N (21°, 754 mm)	11.2 N	10.7 N
0.1586	0.2660 CO_2	45.5 C	46.0 C
0.1586	0.1020 H_2O	8.9 H	8.5 H

Niobjodid-Pyridinjodhydrat.

$NbJ_5(C_5H_5NHJ)_6$.

Während die Lösungsgemische von Niobpentachlorid in Alkohol und Pyridin klar bleiben und auf Ätherzusatz eine gelatinöse Masse gefällt wird, so krystallisieren nach dem Ansäuern obigen Lösungsgemisches mit konzentrierter Salzsäure (eventuell ein Lösungsgemisch von Pyridinchlorhydrat und Niobpentachlorid in Alkohol) und Kochen mit überschüssiger konzentrierter wässerig alkoholischer Jodkaliumlösung beim Erkalten prächtige, lange, braune Nadeln aus. Dieselben werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. In Alkohol ist die Verbindung löslich, in Äther unlöslich.

Die Analyse gab stimmende Resultate für die Zusammensetzung:

$NbJ_5(C_5H_5NHJ)_6$.

Angew. Substanz	Gefunden		Berechnet
g	g	%	%
0.2979	14 ccm N (20°, 752 mm)	4.26 N	4.27 N
0.2910	0.1950 CO_2	18.27 C	18.28 C
0.2910	0.0516 H_2O	1.97 H	1.84 H

Während nach bisherigen Angaben Niobjodid nicht existiert, so ist dasselbe doch, wie hieraus hervorgeht, in Verbindung mit Pyridinjodhydrat existenzfähig.

Diese Niobverbindungen sind im Verhältnis zu den wenigen sonst existierenden Hexapyridinverbindungen ziemlich beständig. Es gibt bis jetzt nur vier solche Hexapyridin-Metallhaloidsalze, nämlich das $CuBr_2 6\,Pyr$,[1] $CdBr_2 \cdot 6\,Pyr$,[2] $CdJ_2 \cdot 6\,Pyr$,[2] $TiCl_4 \cdot 6\,Pyr$,[3] bei denen die theoretische Maximalzahl der dem Metallatom hinzutretenden Pyridinmoleküle erreicht wird. Aus der grofsen Unbeständigkeit dieser Verbindungen und ihrem Bestreben durch Pyridinabgabe beständigere Komplexe mit weniger Pyridinmolekülen zu bilden, sowie ihrem seltenen Auftreten könnte man den Schlufs ziehen, dafs wohl anfangs (natürlich bei genügender Menge Base) alle Doppelsalze nach dem Typus $1 : n$ zusammengesetzt seien (wenn das betreffende Metallatom die Koordinationszahl n besitzt), aber dann durch Verlust einiger Pyridinmoleküle in stabilere Körper übergehen. Hieraus liefse sich auch die relative Beständigkeit der Niobverbindungen im Vergleich zu den anderen nach demselben Typus zusammengesetzten Doppelsalzen erklären, da im Niob, wie Werner[4] aus bestimmten Verbindungen desselben schliefst, die Koordinationszahl „8“ auftritt.

Die vermischten Lösungen von Anilin, Dimethylanilin und Chinolin mit alkoholischem Niobchlorid blieben unverändert, und es konnte keine Krystallabscheidung erreicht werden. Durch Ätherzusatz werden gelatinöse Niederschläge erhalten, die sich nach dem Filtrieren zersetzen.

---

[1] Varet, *Compt. rend.* **112**, 622.
[2] Varet, *Compt. rend.* **124**, 1156 und **115**, 465.
[3] Rosenheim und Schütte, *Z. anorg. Chem.* **24**, 238.
[4] *Z. anorg. Chem.* **3**, 327.

Rutheniumverbindungen.

Eine Verbindung des Rutheniumchlorids mit Pyridin wurde nicht erhalten, es konnte dagegen ein Rutheniumchlorid-Chinolinchlorhydrat dargestellt werden.

Rutheniumchlorid-Chinolinchlorhydrat.

$RuCl_3 2(C_9H_7NHCl)$.

Rutheniumchlorid in alkoholischer Lösung und Chinolin werden nach dem Ansäuern mit konzentrierter HCl auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Nachdem die geeignete Konzentration erreicht ist, beginnen sich in reichlicher Menge braune Nadeln abzuscheiden. Es wird abgesaugt und die Krystallmasse, die noch viel überschüssiges Chinolinchlorhydrat enthält, mit einem grofsen Überschufs von Amylalkohol mehrfach durchgeschüttelt, wieder filtriert und mit Alkohol oder auch Aceton und Äther gewaschen.

Das so erhaltene rotbraune Krystallpulver ergab bei der Analyse:

Angew. Substanz	Gefunden		Berechnet
g	g	%	%
0.5321	0.1024 Ru	19.24 Ru	18.8 Ru
0.2021	9.6 ccm N (23°, 749 mm)	5.27 N	5.2 N
0.1914	8.4 ccm N (22°, 750 mm)	4.90 N	5 2 N

Iridiumverbindungen.

Das Iridiumchlorid ist wie das Rutheniumchlorid ebenfalls nur schlecht zur Darstellung von Doppelverbindungen mit organischen Basen geeignet. Es wurde eine Verbindung mit Pyridin dargestellt.

Iridiumchlorid-Pyridin.

$IrCl_4 \cdot 2(C_5H_5N)$.

Wird eine Lösung von Iridiumchlorid und überschüssigem Pyridin auf dem Wasserbad konzentriert und dann mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein hellbraunes Krystallpulver ab. Dieses wird abgesaugt und mit Amylalkohol und Äther gewaschen. In Wasser ist die Verbindung mit gelber Farbe löslich.

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Berechnet %
0.6366	0.2465 Ir	38.72 Ir	39.17 Ir
0.2003	10.6 ccm N (19°, 754 mm)	6.03 N	5.7 N
0.3349	17.4 ccm N (15°, 750 mm)	6.0 N	5.7 N
0.1768	0.1592 CO_2	24.55 C	24.34 C
—	0.0414 H_2O	2.23 H	2.04 H

Dieselbe Verbindung fällt auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Iridiumchlorid mit Pyridin als brauner Niederschlag aus.

0.2291 g Substanz: 11.2 ccm N (14°, 749.4 mm).

Gefunden:	Berechnet:
5.67 N.	5.7 N.

Das Iridiumchlorid-Pyridin entspricht demnach dem von VAUQUELIN dargestellten Ammonium-Iridiumchlorid: $IrCl_4 2NH_4Cl$. (VAUQUELIN, *Ann. chim. phys.* **89**, 150 und 225.)

Iridiumchlorid-Chinolin.

$IrCl_4 \cdot C_9H_7N$.

Auf dieselbe Weise kann aus alkoholischer Lösung das Iridiumchlorid-Chinolin erhalten werden. Es ist ein rotbraunes Krystallpulver.

0.2403 g Substanz: 6.4 ccm N (16°, 733.2 mm).

Berechnet:	Gefunden:
3.02 N.	2.99 N.

Berylliumverbindungen.

Von Verbindungen des Berylliumchlorids mit organischen Basen konnte nur ein Berylliumchlorid-Chinolin erhalten werden.

Berylliumchlorid-Chinolin.

$BeCl_2(C_9H_7N)_2 + H_2O$.

Berylliumchlorid verbindet sich direkt mit Chinolin und schwillt zu einer weifsen voluminösen Masse auf, die sich in heifsem, überschüssigem Chinolin ziemlich löst. Auf Ätherzusatz zu der Lösung

in Chinolin scheidet sich das Doppelsalz in schwach gelblich gefärbten Nadeln aus, die abgesaugt und mit Äther wiederholt gewaschen werden. Die Verbindung, die ähnlich dem Magnesiumchlorid-Pyridin-Chlorhydrat[1] ziemlich hygroskopisch ist, löst sich leicht und klar in Alkohol, aber nicht in Äther.

Die Analyse ergab:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Berechnet %
0.1532	0.3425 CO_2	60.97 C	60.64 C
0.1532	0.0628 H_2O	4.58 H	4.52 H
0.2502	17 ccm N (18°, 749 mm)	7.73 N	7.88 N

Die Werte führen zu der Formel:

$$BeCl_2 2(C_9H_7N) + H_2O.$$

Thalliumverbindungen.

Die Verbindungen der Thalliumhaloide mit organischen Basen, die sich sehr gut zur Charakterisierung der letzteren eignen, habe ich eingehend untersucht und eine grofse Zahl derselben beschrieben.[2]

Folgende Doppelsalze habe ich noch neu dargestellt.

Thalliumchlorid-Dichinolin.[3]

$$TlCl_3 \cdot 2C_9H_7N.$$

Beim Eintragen von Chinolin in eine überschüssige absolut alkoholische Lösung von Thalliumtrichlorid entsteht sofort ein schwerer, glänzend weifser Krystallbrei von Thalliumchlorid-Chinolin. Dasselbe wird abgesaugt, mit Äther, in dem es kaum löslich ist, gewaschen und aus heifsem absolutem Alkohol, aus dem es sich in weifsen, silberglänzenden Blättchen ausscheidet, mehrfach umkrystallisiert. Es ist zu bemerken, dals die Thalliumchloridlösung keine überschüssige Säure enthalten darf, da der Niederschlag sonst durch das ebenfalls schwer lösliche Thalliumchlorid-Chinolinchlor-

[1] Pinkussohn, *Z. anorg. Chem.* **14**, 387.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 1110 u. 2768.

[3] Trotz vieler Bemühungen konnte ich ein Thalliumchlorid-Trichinolin, (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1113) nicht wieder gewinnen, sondern erhielt stets nur das Thalliumchlorid-Dichinolin.

hydrat $TlCl_3(C_9H_7NHCl)_2$ [1] verunreinigt wird. Die Eigenschaften des Thalliumchlorids sind in diesem Körper vollständig verdeckt, da er an der Luft sehr beständig und nicht hygroskopisch ist. Durch Wasser wird das Salz zersetzt unter Abscheidung von braunem Thalliumhydroxyd; in verdünnter Salzsäure dagegen löst es sich unter Bildung von dem schon erwähnten Thalliumchlorid-Chinolin-chlorhydrat.

Die Analyse ergab:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Berechnet %
0.7235	0.2892 Tl_2O_3	35.74 Tl	35.89 Tl
1.1407	0.8512 AgCl	18.51 Cl	18.70 Cl
0.1846	7.6 ccm N (12°, 747 mm)	5.1 N	4.93 N
0.2960	12.8 ccm N (20°, 747.7 mm)	4.86 N	—
0.2329	0.3225 CO_2	37.77 C	37.99 C
—	0.0587 H_2O	2.80 H	2.50 H

Diese Werte führen zu der Formel: $TlCl_3 2C_9H_7N$.
Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 193°.

Thalliumjodid-Chinolin.

$TlJ_3 \cdot C_9H_7N$.

Das oben beschriebene Thalliumchlorid-Dichinolin löst sich in heifser konzentrierter Jodkaliumlösung unter Bildung des Jodsalzes auf, welches sich beim Erkalten in roten Krystallen aus der ebenfalls rot gefärbten Lösung ausscheidet.

Nach dem Waschen des Salzes mit kaltem Wasser und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ergab die Analyse:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Berechnet %
0.5106	10.6 ccm N (11.5°, 751 mm)	2.44 N	1.96 N

In konzentrierter Bromkaliumlösung ist das Thalliumchlorid-Dichinolin kaum löslich.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 1110.

Goldverbindungen.

Während die Verbindungen des Goldchlorids mit den Chlorhydraten des Pyridins und Chinolins unter den ersten Salzen dieser Basen beschrieben wurden, scheinen die einfachen Komplexe noch nicht dargestellt worden zu sein.

Goldchlorid-Pyridin.

$AuCl_3 \cdot C_5H_5N$.

Zur Darstellung des Goldchlorid-Pyridins wird eine ätherische Lösung von Goldchlorid mit Pyridin versetzt, wobei sofort ein schwerer gelber Krystallbrei entsteht. Ebenso wird es durch Ausfällen mit Äther aus einem Gemisch von Goldchlorid in Aceton und Pyridin erhalten. Nach dem Absaugen wird zur Entfernung von überschüssigem Pyridin oder Goldchlorid mit Äther, in dem das Goldchlorid-Pyridin unlöslich ist, gewaschen. Umkrystallisiert aus absolutem Alkohol und getrocknet stellt das Doppelsalz ein zitronengelbes Krystallpulver dar, dessen Schmelzpunkt bei 225° liegt.

Angew. Substanz	Gefunden		Berechnet
g	g	%	%
0.5044	0.2610 Au	51.75 Au	51.54 Au
0.4113	14 ccm N (18°, 746 mm)	3.86 N	3.67 N
0.3407	11.4 ccm N (14°, 765 mm)	3.9 N	3.67 N

Goldchlorid-Chinolin.

$AuCl_3 \cdot C_9H_7N$.

Die Chinolinverbindung entsteht, wie die entsprechende Pyridinverbindung durch Fällen einer ätherischen Goldchloridlösung mit Chinolin. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden gelbe Krystalle erhalten, deren Analyse zu folgenden Werten führte:

Angew. Substanz	Gefunden		Berechnet
g	g	%	%
0.4203	0.1900 Au	45.21 Au	45.58 Au

Auf Anilin wirkt Goldchlorid in Äther oder in Aceton oxydierend ein.

Uranverbindungen.

Urantetrachlorid-Chinolin.

$UCl_4 \cdot C_9H_7N$.

Urantetrachlorid löst sich in Aceton leicht mit gelber Farbe auf. Beim Eintragen von Pyridin oder Chinolin in diese Lösung entstehen sofort schwere, voluminöse, gelbe Niederschläge der Doppelsalze, von denen das Chinolinsalz näher untersucht wurde. Nach dem Filtrieren wird dieses aus siedendem absolutem Alkohol, in dem es sich ziemlich schwierig löst, umkrystallisiert und so in kleinen gelben Krystallen von der Zusammensetzung $UCl_4 \cdot C_9H_7N$ erhalten:

Angew. Substanz g	Gefunden g	Gefunden %	Berechnet %
0.3556	9 ccm N (18°, 746 mm)	2.87 N	2.75 N
0.3858	9 ccm N (14°, 767 mm)	2.79 N	2.75 N

Die nun folgende tabellarische Übersicht hat den Zweck, den Stand unserer heutigen Kenntnis der Metallhaloiddoppelsalze mit organischen Basen zu veranschaulichen.

Übersicht über die Doppelverbindungen bisher untersuchter Metallhaloide mit Pyridin und Chinolin.

Metalle	Metallhaloide	Pyridinverbindungen	Chinolinverbindungen
Baryum	$BaCl_2$	$[BaCl_2]_3PyrHCl + H_2O$ (Pinkussohn, *Z. anorg. Chem.* **14**, 387).	—
Beryllium	$BeCl_2$	—	$BeCl_2.2(Chin.) + H_2O$ [R.]
Blei	$PbCl_2$	$PbCl_2.Pyr$ (Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **18**, 289). $4\,PbCl_2.3\,Pyr$ (Pinkussohn, *Z. anorg. Chem.* **14**, 379)	—

Anmerkung. Die von mir neudargestellten Salze sind mit [R.] bezeichnet; Metallhaloide, die nur in Komplexform vorkommen, sind eingeklammert.

Metalle	Metallhaloide	Pyridinverbindungen	Chinolinverbindungen
Blei	$PbCl_2$	$3\,PbCl_2$Pyr. (Classen und Zahorski, *Z. anorg. Chem.* **4**, 101).	—
		$3\,PbCl_2.4$[Pyr.HCl] (dies.).	
	$PbBr_2$	$PbBr_2.1$ Pyr. (Goebbels, *Ber.* **28**, 794).	
		$5\,PbBr_2.7$ Pyr. (ders.).	
	PbJ_2	—	$PbJ_2.2$ Chin. (Goebbels, *Ber.* **28**, 794).
	$PbCl_4$	$PbCl_4.2$ Pyr. (Merrit und Matthews, *Amer. Journ. Chem. Soc.* **20**, 815).	$PbCl_4.2$ Chin. (Merrit, Matthews).
		$2\,PbCl_4.5$(Pyr.HCl) (Classen u. Zahorski, *Z. anorg. Chem.* **4**, 101).	$PbCl_4.2$(Chin.HCl) (Classen u. Zahorsky, *Z. anorg. Chem.* **4**, 101).
	[$PbBr_4$]	—	$PbBr_4.2$(Chin.HBr) (dies.)
	[PbJ_4]	—	$PbJ_4.2$(Chin.HJ) (dies.).
Cadmium	$CdCl_2$	$CdCl_2.2$ Pyr. (Lang, *Ber.* **21**, 1578).	$CdCl_2$.Chin. (Borsbach, *Ber.* **23**, 431).
			$CdCl_2$.Chin.HCl + H_2O (Williams, *J.* **1855**, 521).
	$CdBr_2$	$CdBr_2.2$ Pyr. (Varet, *Compt. rend.* **112**, 390 u. **124**, 1156).	$CdBr_2$.Chin. (Borsbach, *Ber.* **23**, 431)
		$CdBr_2.6$ Pyr. (Varet, *Compt. rend.* **115**, 465 u. **124**, 1156).	$CdBr_2.2$ Chin. (Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **18**, 253).
	CdJ_2	$CdJ_2.1$ Pyr. (Monari, *J.* **1884**, 629).	$CdJ_2.2$ Chin. (Borsbach, *Ber.* **23**, 431).
		$CdJ_2.2$ Pyr. (Lang, *Ber.* **21**, 1578).	
		$CdJ_2.6$ Pyr. (Varet, *Compt. rend.* **115**, 465).	
Calcium	$CaCl_2$	$CaCl_2.3$ Pyr. (Lang, *Ber.* **21**, 1578).	
Cer	$CeCl_3$	$CeCl_3$ Pyr.HCl + $2\,C_2H_6O$ (Meyer u. Koss, *Ber.* **35**, 2622).	
	$CeCl_4$	$CeCl_4.2$(Pyr.HCl) (Koppel, *Z. anorg. Chem.* **18**, 305).	$CeCl_4.2$(Chin.HCl) (Koppel, *Z. anorg. Chem.* **18**, 305).

Metalle	Metall-haloide	Pyridinverbindungen	Chinolin-verbindungen
Chrom	$CrCl_3$	$CrCl_3.3\,Pyr$. (Pfeiffer, *Z. anorg. Chem.* **24**, 279).	
		$\left[Cr\begin{matrix}Pyr_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]Cl_3 + 2\,H_2O$ (Pfeiffer, *Z. anorg. Chem.* **31**, 401).	
		$\left[\begin{matrix}Pyr_2\\Cr(OH_2)_3\\OH\end{matrix}\right]Cl_2$ (ders.).	
		$\left[\begin{matrix}Pyr_2\\Cr(OH_2)_2\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl$ (ders.).	
		$(CrCl_5)(HPyr)_2 + 3\,H_2O$ (ders.).	
	$CrBr_3$	$\left[Cr\begin{matrix}Pyr_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]Br_3$ (ders.).	
		$\left[\begin{matrix}Pyr_2\\Cr(OH_2)_2\\(OH)_2\end{matrix}\right]Br$ (ders.).	
Eisen	$FeCl_2$	$FeCl_2.3\,Pyr + 2\,H_2O$ (Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **18**, 253).	
	$FeCl_3$	$Fe_2Cl_6.3(Pyr.HCl) + 3\,H_2O$ (Pinkussohn, *Z. anorg. Chem.* **14**, 253).	$FeCl_3.Chin.HCl$ (Borsbach, *Ber.* **23**, 431).
Gold	$AuCl_3$	$AuCl_3.Pyr$ [R.] $AuCl_3.Pyr.HCl$ (Andersohn, *Transact. Roy. Soc. Edinbourgh* [4] **21**, 571 u. *Ann.* **105**, 336).	$AuCl_3.Chin.$ [R.] $AuCl_3.Chin.HCl$ (Williams, *J.* **1858**, 357).
Indium	$InCl_3$	$InCl_3.3\,Pyr$ [R.] $InCl_3.3(Pyr.HCl)$ [R.]	$InCl_3.4(Chin.HCl)$ [R.]
Iridium	$IrCl_4$	$IrCl_4.2\,Pyr$ [R.]	$IrCl_4.Chin.$ [R.]
Kobalt	$CoCl_2$	$CoCl_2.1\,Pyr$ (Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **18**, 253).	$CoCl_2.1\,Chin.$ (Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **11**, 256).
		$CoCl_2.2\,Pyr$ (ders.).	$CoCl_2.2\,Chin.$ (Borsbach, *Ber.* **23**, 431).
		$CoCl_2.3\,Pyr$ (ders.).	
		$CoCl_2.4\,Pyr$ (ders.).	$CoCl_2.4\,Chin.$ (Reitzenstein, *Lieb. Ann.* **282**, 277).

Metalle	Metall-haloide	Pyridinverbindungen	Chinolin-verbindungen
Kobalt	$CoCl_2$	$CoCl_2$.3 Pyr.3 H_2O (ders.). $CoCl_2$.Pyr.5 H_2O (ders.). $CoCl_2$.Pyr.(Pyr.HCl) (ders.). $CoCl_2$.Pyr.HCl (ders.) 2 $CoCl_2$.5 (Pyr.HCl) (ders.).	2 $CoCl_2$.5 Chin. + H_2O (Reitzenstein, *Ann.* **282**, 277).
Kupfer	CuCl	Cu_2Cl_2.2 Pyr (Varet, *Compt. rend.* **112**, 390 u. 622). Cu_2Cl_2.4 Pyr (Lang, *Ber.* **21**, 1578). Cu_2Cl_2.6 Pyr (ders.).	
	CuBr	Cu_2Br_2.4 Pyr (Varet, *Compt. rend.* **124**, 1156).	
	CuJ	CuJ.2 Pyr (Varet, *Compt. rend.* **112**, 390).	
	$CuCl_2$	$CuCl_2$.2 Pyr (Lang, *Ber.* **21**, 1578). 2 $CuCl_2$.3 Pyr (Lachowicz, *M.* **10**, 890). $CuCl_2$.2(Pyr.HCl) (Lang).	$CuCl_2$.2 Chin. (Borsbach, *Ber.* **23**, 431). $CuCl_2$.4 Chin. (Lachowicz, *M.* **10**, 889).
	$CuBr_2$	$CuBr_2$.6 Pyr (Varet, *Compt. rend.* **112**, 622).	
Lanthan	$LaCl_3$	2 $LaCl_3$ 3(Pyr.HCl) + 2 C_2H_6O (Meyer und Koss, *Ber.* **35**, 2622).	
Lithium	LiCl	LiCl.2 Pyr (Lascynski, *Ber.* **27**, 2285).	
Magnesium	$MgCl_2$	$MgCl_2$.Pyr.HCl [?] (Pinkussohn, *Z. anorg. Chem.* **14**, 387).	
Mangan	$MnCl_2$	$MnCl_2$.2 Pyr (Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **18**, 253). $MnCl_2$.1 Pyr.HCl (Pinkussohn, *Z. anorg. Chem.* **14**, 388). $MnCl_2$.2 (Pyr.HCl) (ders.).	$MnCl_2$.2 Chin. (Reitzenstein). $MnCl_2$.1 Chin.HCl (Borsbach, *Ber.* **23**, 431).
	$MnCl_4$	$MnCl_4$.2 Pyr (Reitzenstein).	

Metalle	Metallhaloide	Pyridinverbindungen	Chinolinverbindungen
Neodym	$NdCl_3$	$NdCl_3.3(Pyr.HCl)$ (Meyer u. Koss, *Ber.* **35**, 2622).	
Nickel	$NiCl_2$	$NiCl_2.1\,Pyr$ (Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **11**, 254 u. **18**, 253; *Lieb. Ann.* **282**, 276).	
		$NiCl_2.2\,Pyr$ (ders.).	
		$NiCl_2.4\,Pyr$ (ders.).	
		$NiCl_2.1\,Pyr.5\,H_2O$ (ders.).	
		$2\,NiCl_2.3\,Pyr$ (ders.).	
		$NiCl_2.Pyr.(Pyr.HCl)$ (ders.).	
		$NiCl_2.2\,(Pyr.HCl)$ (ders.).	
	$NiBr_2$	$NiBr_2.2\,Pyr$ (Varet, *Compt. rend.* **112**, 390 u. 622 und **124**, 1156).	
		$NiBr_2.4\,Pyr$ (ders.).	
Niob	$NbCl_5$	$NbCl_5[C_5H_{11}N]_6$ [R.]	
	$[NbJ_5]$	$NbJ_5.6(Pyr.HJ)$ [R.]	
Palladium	$PdCl_2$	$PdCl_2.2\,Pyr$ (Rosenheim u. Maas, *Z. anorg. Ch.* **18**, 331).	$PdCl_2.2(Chin.HCl)$ (dies.).
	$PdCl_4$	$PdCl_4.2\,Pyr$ (dies.).	
		$PdJ_2Cl_2.2\,Pyr$ (dies.).	
		$PdBr_2Cl_2.2(Pyr.Br_2)$ (dies.).	
Platin	$PtCl_2$	$PtCl_2.2\,Pyr$ (Jörgensen, *Journ. prakt Chem.* **33**, 504).	$PtCl_2.2Chin.$ (Williams, *J.* **1858**, 357).
			$PtCl_2.2(Chin.HCl)$ (ders.).
		$PtCl_2.4\,Pyr + 3\,H_2O$ (ders.).	
		$PtCl_2.4\,Pyr.PtCl_2$ (ders.).	
	$PtBr_2$	$PtBr_2.2\,Pyr$ (Förster, *Ber.* **24**, 2430).	
		$PtBr_2.4\,Pyr + 3\,H_2O$ (ders.).	
		$PtBr_2.4\,Pyr + 5\,H_2O$ (Hedin).	
	$PtCl_4$	$PtCl_4\,2\,Pyr$ (Anderson, *Ann.* **96**, 200).	$PtCl_4.2(Chin.HCl) + H_2O$ (Baeyer, *Ber.* 12, 1322).
		$PtCl_4.2(Pyr.HCl)$ (Brezina, *M.* **3**, 778)	
		$PtCl_4.2[Pyr.HCl] + PtCl_4.2\,Pyr$ (Anderson).	

Metalle	Metall-haloide	Pyridinverbindungen	Chinolin-verbindungen
Praseodym	$PrCl_3$	$PrCl_3.3(Pyr.HCl) + C_2H_6O$ (Meyer u. Koss, *Ber.* **35**, 2622).	
Quecksilber	$HgCl_2$	$HgCl_2$.Pyr (Lang, *Ber.* **21**, 1578). $HgCl_2.2\,Pyr$ (Pesci, *Gazz. chim.* [2] **25**, 428). $3\,HgCl_2.2\,Pyr$ (Monari, *J.* **1884**, 629). $2\,HgCl_2.Pyr.HCl$ (Ladenburg, *Ann.* **247**, 5).	$HgCl_2$.Chin. (Hofmann, *A.* **47**, 83). $HgCl_2.2\,Chin.$ (Pesci, *Gazz. chim.* [1] **25**, 399). $HgCl_2.2(Chin.HCl) + 2\,H_2O$ (Borsbach, *Ber.* **23**, 431). $5\,HgCl_2 + 10\,Pyr + Chin.\,HCl$ (Pesci, *G.* [1] **25**, 401). $3\,HgCl_2 + 6\,Pyr + Chin.\,HCl$ (ders.).
	$HgBr_2$	$HgBr_2.2\,Pyr$ (Gross, *Ber.* **23**, 205).	$HgBr_2$.Chin. (Borsbach, *Ber.* **23**, 431).
	HgJ_2	$HgJ_2.2\,Pyr$ (Gross). $2\,HgJ_2$.Pyr (Prescott, *Am. Chem. Journ.* **14**, 610).	HgJ_2Chin. (Borsbach).
Rhodium	$RhCl_3$	$RhCl_3.4\,Pyr$ (Jörgensen, *Journ. Chem.* [2] **38**, 26 u. [2] **27**, 478). $RhCl_3.2(Pyr.HCl) + 2\,H_2O$ (ders.). $RhCl_2Br.4\,Pyr$ (ders.).	
Ruthenium	$RuCl_3$		$RuCl_3.2\,(Chin.HCl)$ [R.]
Silber	AgCl	AgCl.2(Pyr.HCl) [R.] (*Ber.* **35**, 1954).	AgCl.Chin.HCl [R.] (*Ber.* **35**, 1954).
	AgBr	AgBr.Pyr (Varet, *Compt. rend.* **112**, 622). AgBr.2(Pyr.HBr) (Wuth, *Ber.* **35**, 2415).	
	AgJ	AgJ.Pyr (Varet). AgJ.2(Pyr.HJ) (Wuth).	
Thallium	$TlCl_3$	$TlCl_3.3\,Pyr$ (Meyer, *Z. anorg. Chem.* **24**, 347).	$TlCl_3.2\,Chin.$ [R.]

Metalle	Metall-haloide	Pyridinverbindungen	Chinolin-verbindungen
Thallium	$TlCl_3$	$TlCl_3$.1 Pyr.HCl (Meyer, *Z. anorg. Chem.* **24**, 347).	$TlCl_3$.2(Chin.HCl) [R.] (*Ber.* **35**, 1110).
		$2TlCl_3$.3(Pyr.HCl)[R.](*Ber.* **35**, 1110 u. 2768).	
		$TlCl_3$.3(Pyr.HCl) (Meyer).	
	$TlBr_3$	$2TlBr_3$.3(Pyr.HBr) [R.] (*Ber.* **35**, 2768).	
	TlJ_3	TlJ_3.Pyr [R.] (*Ber.* **35**, 1110).	TlJ_3.Chin. [R.]
		$2TlJ_3$.3(Pyr.HJ) [R.]	TlJ_3.2(Chin.HJ) [R.]
Thorium	$ThCl_4$	$ThCl_4$.1 Pyr (Merritt, u. Matthews, *Journ. Am. Chem. Soc.* **20**, 815).	$ThCl_4$.1 Chin. (Merritt, Matthews).
	$ThBr_4$	$ThBr_4$.1 Pyr (dies.).	
Titan	$TiCl_4$	$TiCl_4$.6 Pyr (Rosenheim und Schütte, *Z. anorg. Chem.* **24**, 238).	
		$TiCl_4$.2(Pyr.HCl) (dies.).	$TiCl_4$.2(Chin.HCl) (dies.).
	$TiBr_4$	$TiBr_4$.2(Pyr.HBr) (dies.).	
Uran	UCl_4	—	UCl_4.Chin. [R.]
Wismut	$BiCl_3$	2 $BiCl_3$.3 Pyr (Montemartini, *Gazz. chim.* **1900**, 493).	$BiCl_3$.Chin. (Vanino u. Hauser, *Ber.* **34**, 416).
		$2BiCl_3$.3(Pyr.HCl) (Vanino u. Hauser, *Ber.* **34**, 416).	$BiCl_3$.Chin.HCl (dies.).
			$BiCl_3$.3(Chin.HCl) (Schiff, *Ann.* **131**, 112).
	BiJ_3	BiJ_3.Pyr (dies.).	BiJ_3.Chin. (Vanino und Hauser, *Ber.* **34**, 416).
			BiJ_3.Chin.HJ (Vanino u. Hauser, *Ber.* **35**, 663).
		Bi_2J_6.3(Pyr.HJ) (Prescott, *Journ. Am. Chem. Soc.* **20**, 96).	BiJ_3.Chin.HBr (dies.).
		BiJ_3.Pyr.HCl (Vanino und Hauser, *Ber.* **35**, 663).	
Zink	$ZnCl_2$	$ZnCl_2$.2 Pyr (Monari, *J.* **1884**, 629 und Lang, *Ber.* **21**, 1578).	$ZnCl_2$.2 Chin. (Schiff, *A.* **131**, 112).
		$ZnCl_2$.2 Pyr + 2 H_2O (Lachowicz und Bandrowski, *Monatsh. Chem.* **9**, 517).	

Metalle	Metallhaloide	Pyridinverbindungen	Chinolinverbindungen
Zink	$ZnCl_2$	$ZnCl_2$.2(Pyr.HCl) (Lang).	$ZnCl_2$.2(Chin.HCl) (Schiff).
	$ZnBr_2$	$ZnBr_2$.2 Pyr (Varet, *Compt. rend.* **112**, 622).	$ZnBr_2$.2Chin. (Borsbach, *Ber.* **23**, 431).
	ZnJ_2	ZnJ_2.2 Pyr (Varet, *Compt. rend.* **124**, 1156).	ZnJ_2.2 Pyr (Borsbach).
Zinn	$SnCl_2$	$SnCl_2$.Pyr.3 HCl (Hayes, *Journ. Am. Chem. Soc.* **24**, 360).	$SnCl_2$.Chin.HCl (Borsbach, *Ber.* **23**, 431).
	$SnCl_4$	—	$SnCl_4$.2(Chin.HCl) (Borsbach).
Zirkonium	$ZrCl_4$	$ZrCl_4$.2 Pyr (Merriett und Matthews, *Journ. Am. Chem. Soc.* **20**, 815).	$ZrBr_4$.2 Chin. (Merritt und Matthews).
	$ZrBr_4$	$ZrBr_4$.2 Pyr (dies.).	

Ferner hat Varet[1] noch Verbindungen des Pyridins und Chinolins mit den Halogenverbindungen des Aluminiums und Eisens, aufserdem mit:

$$BaJ_2;\ CaJ_2;\ SrJ_2;\ MnBr_2 \text{ und } MnJ_2$$

dargestellt, deren Zusammensetzung jedoch nicht feststeht, sodafs sie nicht in die Tabelle eingereiht werden konnten.

Endlich sind noch Doppelsalze der Halogenverbindungen einiger Metalloide mit organischen Basen bekannt:

Metalloide		Pyridinverbindungen	Chinolinverbindungen
Silicium	$SiCl_4$	$SiCl_4$.2 Pyr (Harden, *Journ. Chem. Soc.* **51**, 47).	$SiCl_4$.2 Chin (Harden).
	$SiFl_4$	$SiFl_4$.2 Pyr (Comey u. Smith, *Am. Chem. Soc. Journ.* **10**, 294).	—
		2 $SiFl_4$.3 Pyr (dies.).	2 $SiFl_4$.3 Chin. (Comey u. Jackson, *Am. Chem. Soc. Journ.* **10**, 176).
			$SiFl_4$.2(Chin.HFl) (dies).

[1] *Compt. rend.* **124**, 1155.

Metalloide		Pyridinverbindungen	Chinolin-verbindungen
Antimon	$SbCl_3$	—	$SbCl_3$.Chin (Schiff, *Ann.* **131**, 112).
		—	$SbCl_3$.Chin.HCl (ders.).
	$SbBr_3$	$SbBr_3$.Pyr.3 HBr (Hayes, *Journ. Am. Chem. Soc.* **24**, 360).	

Ich selbst habe durch Einwirkung von Bortrichlorid auf Pyridin eine gelatinöse Masse erhalten, die im Vakuumexsikkator fest wird und einen, in weifsen Nadeln krystallisierenden Körper bildet, der aber derartig hygroskopisch ist, dafs er nicht analysiert werden konnte.

Breslau, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1903.

Literaturübersicht.

Allgemeines.

Über eine Methode zur Bestimmung sehr geringer Dampftensionen unter bestimmten Bedingungen, von LAUNCELOT W. ANDREWS. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **24**, 864—65.)

Die Methode des Verfassers dient dazu, die Dampftension gelöster Stoffe aus der Lösung zu berechnen mit Hülfe der Kenntnis der Dampftension des Lösungsmittels, der Mengen beider verdampften Stoffe und der Molekulargewichte. Er bestimmt auf diese Weise den Partialdruck des Jods aus Jodkaliumlösungen. *A. Thiel.*

Geschwindigkeit und Struktur der Kondensationskerne, von E. BARUS. (*Am. Journ. Science* (*Sill.*), **14**, 225—33.)

Über die Kapillarität der Lösungen, von JOH. MATTHIEU. (*Ann. Phys.* [4] **9**, 340—66.)

Über die Oberflächenspannung von Mischungen zweier normaler Flüssigkeiten, von EDUARD HERZEN. (*Arch. Sc. phys.-nat. Genève* [4] **14**, 232—60.)

Über die Bildung von Flüssigkeitstropfen und die Gesetze von Tate, von PH. A. GUYE und F. LOUIS PERROT. (*Compt. rend.* **135**, 458—61.)

Struktur der Metalle und binären Legierungen, von WILLIAM CAMPBELL (Schluſs). (*Journ. Franklin Inst.* **154**, 201—23.)

Über den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Gemengen, von Y. OSAKA. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 560—64.)

Atomgewichtseinheiten und die Proutsche Hypothese, von CECIL HOLLINS. (*Chem. News* **86**, 147—48.)

Einer der vielen fruchtlosen Versuche, durchweg ganzzahlige Atomgewichtsverhältnisse aufzustellen! *A. Thiel.*

Eine thermochemische Konstante, von F. W. Clarke. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **24**, 882—92.)

Wenn die Verbrennungswärmen durchweg auf den gasförmigen Zustand bezogen werden, so ergeben sich bei organischen Verbindungen ein und derselben Klasse Bildungswärmen, die proportional der Anzahl der Atombindungen in der Molekel sind, jedoch keine Beziehung zu der Masse der in Frage kommenden Atome haben. *A. Thiel.*

Zusammensetzung von Dämpfen (Schluſs), von H. R. Carveth. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 321—38.)

Über indifferente Punkte, von Paul Saurel. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 313—20.)

Synthetische Analyse in ternären Systemen, von A. W. Browne. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 287—312.)

Über die Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Einfluſs der Überschmelzung und des Dichtemaximums, von G. Carrara und M. G. Levi. (*Gaz. chim. ital.* **32**, II, 36—53.)

Über den Zustand von Elektrolyten in wässeriger Lösung, von A. Hantzsch. (*Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte* **1901**, 150—52.)

Aus Versuchen über die Verteilung von Dimethylammoniumchlorid zwischen Wasser und Chloroform, welches letztere, obwohl ein gutes Lösungsmittel für das genannte Salz, dieses aus einer wässerigen, sehr konzentrierten Lösung nicht merklich aufnimmt, schlieſst der Verfasser auf eine Hydratisierung des Salzes in der wässerigen Lösung. *A. Thiel.*

Elektroaffinität als Grundlage der Klassifikation anorganischer Verbindungen, von R. Abegg und G. Bodländer. (*Am. Chem. Journ.* **28**, 220—28.)

Die Verfasser stellen einige der Einwände von Locke (*Am. Chem. Journ.* **27**, 105) gegen ihr System der Elektroaffinität richtig. *A. Thiel.*

Elektrochemische Konstitutionsbestimmungen an Silbersalzen, von H. Ley. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 694—95.)

Durch Messung von Ketten aus Elektroden zweiter Art mit Rhodansilber und Rhodanalkali verschiedener Konzentration wurde gefunden, daſs die beobachtete E.M.K. durchaus der Annahme entspricht, daſs Alkali- und Silberrhodanid nicht tautomer, sondern völlig identisch konstituiert sind. Dasselbe ergab sich für Salze der salpetrigen Säure und des Saccharins. *A. Thiel.*

Oberflächenspannung und Doppelschicht an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel, von F. von Lerch. (*Ann. Phys.* [4] **9**, 434—41.)

Der Verfasser hat untersucht, ob sich analog der Änderung der Oberflächenspannung von Quecksilber in Merkuronitratlösung infolge Auftretens der Doppelschicht auch an der Grenze zweier Lösungsmittel, die einen Elektrolyten gelöst enthalten, Ähnliches beobachten läfst, da nach Nernst (*Zeitschr. phys. Chem.* **9**, 137) auch hier eine Doppelschicht auftreten mufs. In der Tat liefs sich eine Änderung der Oberflächenspannung, z. B. von Benzol in Berührung mit Wasser, nachweisen, wenn in letzterem Elektrolyte gelöst wurden. Säuren und Basen haben einen viel gröfseren Einflufs auf das Phänomen als Salze. *A. Thiel.*

Die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali, von M. le Blanc und J. Brode. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 697—707.)

Wasserhaltiges Ätznatron gibt bei 1.3 Volt eine Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff als Produkte der Elektrolyse, bei 2.2 Volt von Natrium und Sauerstoff; entwässertes Ätznatron zeigt nur den zweiten Zersetzungspunkt.

An der Anode werden aufser Sauerstoffionen offenbar auch Hydroxylionen entladen, d. h. Wasser abgeschieden, das bei hohen Stromdichten mit dem in der Schmelze verteilten Natrium in unerwünschter Weise reagiert. *A. Thiel.*

Über das Zerfallen der Anode, von Emil Wohlwill. (*Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte* **1901**, 152—54.)

Das Abfallen pulverförmigen Metalles an Kupfer- und Goldanoden erklärt der Verfasser durch primäre Entstehung von Verbindungen einer niederen Oxydationsstufe, die sekundär in höhere Verbindungen und Metall zerfallen. Letzteres scheidet sich krystallinisch ab und schützt darunter liegende Teile der Anode vor der Auflösung; Unterspülung bewirkt schliefslich das Abfallen der schützenden Krystalle.

Sollte nicht die vorhandene krystallinische Struktur der Metalle an sich schon Veranlassung zu diesem Vorgange sein können? *A. Thiel.*

Chemische Wirkungen des Lichtes, IV. Mitteilung, von G. Ciamician und P. Silber. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **11**, II, 145—51.)

Verhalten verschiedener Photometerpapiere gegen das Spektrum beim direkten photographischen Schwärzungsprozesse, von J. M. Eder. (*Phot. Corr.* **1902**, 1—6.)

Über die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Reaktionen, von Paul Rohland. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 739—40.)

Die Reaktion zwischen Kaliumsulfat, Jodwasserstoff und phosphoriger Säure. Ein Modell für Übertragungskatalyse, von Wilhelm Federlin. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 565—600.)

Während die Oxydation phosphoriger Säure durch Kaliumpersulfat nur sehr langsam erfolgt, geht die Reaktion zwischen Persulfat und Jodwasserstoff einerseits und Jod und phosphoriger Säure andererseits sehr viel rascher vor sich. Ein Zusatz von Jodwasserstoff ist also geeignet, die Reaktion zwischen Persulfat und phosphoriger Säure katalytisch zu beschleunigen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist experimentell gleich der aus den Geschwindigkeiten der Zwischenreaktionen berechneten ermittelt worden. *A. Thiel.*

Anorganische Chemie.

Über Jodstärke, von Launcelot W. Andrews und Henry Max Goettsch. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **24**, 865—81.)

Die Verfasser halten die Existenz von Verbindungen zwischen Jod und Stärke nach ihren Versuchen für wahrscheinlich und nehmen eine Dissoziation dieser Verbindungen an.

Dem gegenüber ist zu bemerken, dafs das Verhalten der Jodstärke durch die Annahme einer Lösung von Jod in Stärke für gewöhnliche Temperatur durchaus befriedigend erklärt ist. (Vgl. F. W. Küster (*Ann. Chem.* **283**, 360—379 und *Ber.* **1895**, 783—785.) *A. Thiel.*

Über die elektromotorische Kraft des Ozons, von A. Brand. (*Ann. d. Phys.* [4] **9**, 468—74.)

Messungen der E.M.K. von ozonisiertem Sauerstoff gegen gewöhnlichen an platiniertem Platin führen nicht zu konstanten Werten, wenn auch das höhere Oxydationspotential des Ozons deutlich zum Ausdruck kommt. Vermutlich ist bei allen Messungen mit Ozonelektroden die Schwierigkeit die, dafs bei steigendem Ozongehalt die Geschwindigkeit der Umwandlung in Sauerstoff erheblich wächst, sodafs die gemessenen Werte nicht Gleichgewichtszuständen entsprechen. (Ref.) *A. Thiel.*

Beiträge zur Chemie der Sulfide, von F. W. Küster. (*Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte* **1901**, 121—26.)

Die aus der Spaltungsgeschwindigkeit des Diacetonalkohols (von Koelichen) ermittelte Hydrolyse beträgt beim Natriummonosulfid 95.2 %, beim Tetrasulfid nur 10 %. Lösungen, die nach ihrem Schwefelgehalte aus Disulfid oder aus Trisulfid bestehen müfsten, zeigen einen solchen Grad der Hydrolyse, wie er sich berechnen läfst unter der Annahme, dafs nicht wirklich Disulfid oder Trisulfid, sondern entsprechende Mischungen von Monosulfid und Tetrasulfid vorliegen. Auch die Beobachtungen der Leitfähigkeit bestätigen durchaus die Annahme, dafs in wässeriger Lösung nur Monosulfid und Tetrasulfid stabilere Verbindungen sind, die Polysulfidlösungen zwischenliegender Zusammensetzung dagegen nur Mischungen

dieser beiden Komponenten. Zu demselben Resultat führen die Beobachtungen von SABATIER über die Lösungswärme des Schwefels in Schwefelnatrium. Die Löslichkeit des Schwefels in Schwefelnatriumlösungen ändert sich mit der Konzentration der letzteren und ist für $^1/_{16}$ normale Lösungen ein Maximum. *A. Thiel.*

Über den amorphen Schwefel, von ALEXANDER SMITH und WILLIS B. HOLMES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2992—94.)

Aus der Änderung des Schmelzpunktes gewöhnlichen Schwefels durch einen Gehalt an amorphem Schwefel liefs sich das Molekulargewicht des letzteren ermitteln; es entspricht der Formel S_8. Auf die Bildung des amorphen Schwefels hat die Zeit der Erhitzung des gewöhnlichen Schwefels entscheidenden Einfluſs. *A. Thiel.*

Über Versuche zur Darstellung des Tetramethylammoniums, von WILH. PALMAER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 729—31.)

Bei der Elektrolyse einer Lösung des Chlorids und auch des Hydroxyds des Tetramethylammoniums in flüssigem Ammoniak traten blaue Schlieren an der Kathode auf, ähnlich wie bei der Auflösung von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak. Ob hier eine Abscheidung des Tetramethylammoniums vorliegt, bleibt noch abzuwarten. *A. Thiel.*

Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits, von ARTHUR A. BLANCHARD. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 681—708.)

Neben der Bildung von Stickstoff und Wasser aus Ammoniumnitrit erfolgt gewöhnlich eine Nebenreaktion unter Zerfall von salpetriger Säure in Stickoxyd, Wasser und Salpetersäure. *A. Thiel.*

Über einige Hydroxylaminverbindungen, von MAXWELL ADAMS. (*Am. Chem. Journ.* **28**, 198—219.)

Über die Einwirkung von kochender Salzsäure auf Arsensäure, von OTTO HEHNER. (*Analyst* **27**, 268—71.)

Die von FRESENIUS (*Zeitschr. analyt. Chem.* **1**, 447) beobachtete Verflüchtigung einer Arsenverbindung beim Kochen von Salzsäure mit Arsensäure beruht auf der Reduktion der Arsensäure durch Verunreinigungen, welche der Luft entstammen können.

Die besonders stark oxydierende Wirkung in stark salzsaurer Lösung ist bei einem Sauerstoff abgebenden Oxydationsmittel, wie der Arsensäure, leicht einzusehen. (Ref.) *A. Thiel.*

Über die Verbindungen des Siliciums mit Kobalt und über ein neues Silicid dieses Metalls, von P. LEBEAU. (*Compt. rend.* **135**, 475—77.)

Es wurde eine neue Verbindung der Formel $CoSi_2$ dargestellt.

A. Thiel.

Das Verhalten des Chlormagnesiums im Dampfkessel, von H. Ost. (*Chem. Ztg.* **26,** 819—22.)

Die beobachtete Tatsache, dafs Eisen beim Erhitzen mit verdünnten Magnesiumchloridlösungen bei Luftabschlufs angegriffen sind, während Lösungen von Alkalichloriden, Calciumchlorid und Baryumchlorid wirkungslos sind, glaubt der Verfasser nicht, wie vorgeschlagen wurde, durch die Hydrolyse des Magnesiumchlorids erklären zu sollen. Er stützt seine Ansicht auf Versuche mit Magnesiumchloridlösungen, die als Resultat ergaben, dafs aus diesen im Falle gröfserer Verdünnung beim Kochen kein Chlorwasserstoff entweicht, während bekanntlich sehr konzentrierte Lösungen beim Erhitzen Chlorwasserstoff verlieren. Wenn er nun aus seinen Versuchen schliefst, dafs die zur Erklärung der korrodierenden Wirkung von Chlormagnesiumlösungen angenommene Hydrolyse bei den in Frage kommenden Konzentrationen nicht vorhanden sei, so ist das im Hinblick auf das bekannte Verhalten sehr verdünnter Salzsäuren unberechtigt.

Gerade die von dem Verfasser selbst beobachtete Einwirkung auch auf Zinn und Kupfer hätte ihn auf das Unwahrscheinliche seines Schlusses hinweisen müssen. Auch alle anderen vom Verfasser beobachteten Tatsachen gelegentlich seiner Versuche an Eisenkesseln bestätigen, entgegen seiner eigenen Annahme, nur, dafs die theoretisch notwendige und experimentell nachgewiesene Hydrolyse verdünnter Magnesiumsalzlösungen tatsächlich vorhanden ist und, wie ebenfalls leicht einzusehen, mit der Temperatur (der Druck kommt hier direkt nicht in Betracht) wesentlich fortschreitet.

Die Auflösung der Metalle im Wasser wird durch das Vorhandensein von Wasserstoffionen bewirkt, die Konzentration der letzteren steigt mit der Temperatur, mithin auch (infolge der gleichzeitig vermehrten Hydroxylionenkonzentration) die Hydrolyse von Salzen schwächerer Basen. Mit den Folgerungen aus dieser Voraussetzung steht keine beobachtete Tatsache in Widerspruch. Dafs Eisenionen in merklicher Menge im Kesselwasser nur bei Gegenwart von Magnesiumsalzen nachgewiesen werden können, ist ebenfalls leicht zu erklären. Die Konzentration der Hydroxylionen, die beim reinen Wasser, bezw. bei Lösungen von Salzen starker Basen, hinreicht, das Löslichkeitsprodukt des Eisenhydroxyduls zu geben, ist bei Chlormagnesiumlösungen so weit vermindert, dafs zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes eine weit höhere Eisenionenkonzentration erforderlich ist, d. h.: die Chlormagnesiumlösung mufs zunächs auf das Eisen lösend wirken; erst nach Erreichung einer bestimmten Eisenionenkonzentration kann die Abscheidung von Hydroxydul bezw. Oxyduloxyd beginnen. Es ist aber nicht zu verwundern, dafs Lösungen „unschädlicher“ Salze in derselben Zeit mehr Oxyduloxyd gebildet haben, als Chlormagnesiumlösung, da letztere erst nach Erreichung einer bestimmten Eisenionenkonzentration Oxyduloxyd absetzen kann. Die Versuche des Verfassers bestätigen also nur aufs beste die von ihm verworfene Anschauung. *A. Thiel.*

Das Verhalten von Salzlösungen gegen Kupfer und gegen Eisen bei Anwesenheit von Kupfer, von H. Ost. (*Chem. Ztg.* **26**, 845—47.)

Auch die Versuche mit Kupfer und Eisen stimmen in glücklichster Weise mit den Ergebnissen der im vorstehenden Referate besprochenen Versuche überein.

Ganz wie die Theorie verlangt, ist die bei Anwendung von Chlormagnesium über der Oxydulschicht schliefslich vorhandene Eisenlösung bei Anwesenheit von metallischem Kupfer genau so konzentriert, wie bei Abwesenheit von Kupfer, während die Geschwindigkeit der angreifenden Wirkung erheblich erhöht ist. Dafs ferner Kupfer nicht von Sulfatlösungen (auch nicht von Magnesiumsulfat), sehr merklich aber von Chloriden angegriffen wird, ist ebenfalls leicht zu verstehen, da in letzterem Falle die entstehende Kupferlösung infolge der Komplexbildung nur wenig Kupferionen enthält, die Verhältnisse für eine Auflösung des Kupfers also ungleich günstiger liegen als bei der in gewöhnlicher Weise ionisierten Sulfatlösung. Ferner kann infolge der Bildung des primären Anions HSO_4' eine Sulfatlösung durch Hydrolyse nicht eine so grofse Wasserstoffionenkonzentration erreichen, wie eine Chloridlösung. Es bildet dieser Fall auch ein höchst interessantes Seitenstück zu der bekannten verschiedenen Wirkungsweise von Salpetersäure und Königswasser, von denen das letztere trotz seines zweifellos niedrigeren Oxydationspotentials dank der Möglichkeit der Komplexbildung, d. h. der Unmöglichkeit der Bildung von Metallionen in gröfserer Konzentration, die bei weitem energischere Wirkung erkennen läfst.

Die beiden vorliegenden Fälle zeigen recht deutlich, wie lohnend es ist, technische Fragen vom Standpunkte der neueren Lehren über die Gleichgewichte in Salzlösungen aus in Angriff zu nehmen. *A. Thiel.*

Über die Zusammensetzung der Ferrocyanide des Zinks, von Edmund H. Miller und J. L. Danziger. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 823—28.)

Die Natur der Kadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten, von H. C. Bijl. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 641—71.)

Über die Dissoziation der Merkurihaloide, von Harry Morse. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 709—34.)

Die Spaltung des Merkurichlorids erfolgt hauptsächlich in dem Sinne, dafs Ionen $HgCl^{\cdot}$ und Cl' auftreten. *A. Thiel.*

Über die Einwirkung von Quecksilberbromid auf Alkalirhodanide, von Hermann Grossmann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2945—46.)

Es werden „Doppelverbindungen“, offenbar komplexe Salze, beschrieben. *A. Thiel.*

Die Einwirkung von Acetylen auf die Acetate des Quecksilbers, von Emil Burkard und Morris W. Travers. (*Journ. Chem. Soc. London* **81**, 1270—72.)

Merkuroacetat gibt beim Behandeln mit Acetylen eine Verbindung der Formel $Hg_2C_2.H_2O$, Merkuriacetat ein basisches Salz, vermutlich $3\,HgC_2.2\,Hg(OH)_2$. *A. Thiel.*

Ein Demonstrationsversuch über kolloidales Silber, von Franz Küspert. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2815—16.)

Kolloidale Lösungen von Silber lassen sich in grofser Haltbarkeit darstellen, wenn man sie in einer Lösung von Wasserglas entstehen läfst. *A. Thiel.*

Über die Ursache der Zerstörung der Platintiegel bei Phosphatanalysen, von W. C. Heraeus. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 917—21.)

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat in Platintiegeln zeigen sich letztere häufig angegriffen infolge der Bildung von Phosphorplatin. Die dieser Erscheinung zu Grunde liegende Reduktion des Pyrophosphats soll aufser durch Kohle oder reduzierende Gase auch durch das beim Glühen des Ammoniummagnesiumphosphats entweichende Ammoniak bewirkt werden können infolge Zerfalles des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff. *A. Thiel.*

Kadmium-, Zink- und Wismutkobalticyanid, von Th. Fischer und A. Cuntze. (*Chem. Ztg.* **26**, 872—73.)

Über die Existenz der kolloidalen Wolframsäure. Reaktion zwischen Salzsäure und dem Natriumwolframat, von Nicola Pappadà. (*Gaz. chim. ital.* **32**, II, 22—28.)

Analytische Chemie.

Über einheitliche Titersubstanzen, von Julius Wagner. (*Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte* **1901**, II, 181—84.)

Mit den dankenswerten Vorschlägen des Verfassers wird sich noch weiterhin die internationale Analysenkommission zu beschäftigen haben, deren Arbeiten man nur den besten Fortgang wünschen kann. *A. Thiel.*

Über einen neuen acidimetrischen Indikator, von L. J. Simon. (*Compt. rend.* **135**, 437—39.)

Es handelt sich um das isopyrotritarsaure Eisen $(C_7H_8O_3)_3Fe.2\,H_2O$. — Die Auffindung neuer Indikatoren hat kein praktisches Interesse, da nach den Erfahrungen der ersten Autoritäten Methylorange und Phenolphtalein bei sachgemäfser Anwendung allen Anforderungen vollauf genügen. *A. Thiel.*

Über Titrieren mit Phenolphtalein in alkoholischer Lösung, von R. Hirsch. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2874—77.)

Die schwächere Färbung alkoholischer Alkalilösung mit Phenolphtalein gegenüber der wässerigen, die der Verfasser beobachtet, erklärt sich ungezwungen aus der geringen Ionisation sowohl des Alkalihydroxyds als auch des Phenolphtaleinsalzes in Alkohol. Natriumacetat verstärkt in Siedehitze die Rotfärbung infolge seiner dann besonders starken hydrolytischen Spaltung auch in Alkohol. *A. Thiel.*

Eine gasometrische Methode der Alkalimetrie, von E. Riegler. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 413—19.)

Die verwendete Reaktion ist die Oxydation von Hydrazinsulfat mit Alkalijodat unter Entwickelung von Stickstoff. Die zu titrierende Basenlösung wird unter Anwendung eines Indikators mit Jodsäure neutralisiert, das Jodat dann azotometrisch bestimmt.

Ein Vorzug der Methode ist die Entbehrlichkeit einer eingestellten Lösung; entschiedene Schattenseiten sind die Notwendigkeit einer sorgfältigen Neutralisation, die einen Zeitverlust bedeutet, und die bekannten Nachteile jeder Gasometrie.

Kürzer und darum zweckmäfsiger ist unbedingt die gewöhnliche Titration mit titrierter Säurelösung. *A. Thiel.*

Über eine neue Methode der Elementaranalyse, von Paul Thibault und A. Ch. Vournasos. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 895—901.)

Die Verbrennung erfolgt in einem Stahlrohr mit metallenen Zuleitungs- und Ableitungsröhren. Eine besonders zweckmäfsige Verbesserung oder Vereinfachung dürfte die Methode nicht darstellen. *A. Thiel.*

Verhalten der selenigen Säure bei der Marshschen Arsenprobe, von J. Schindelmeiser. (*Zeitschr. öffentl. Chem.* **8,** 306—09.)

Selenige Säure gibt im Marshschen Apparat Selen und eine Zinkselenverbindung und wirkt durch Einhüllung des Zinks hemmend auf die Gasentwickelung. *A. Thiel.*

Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser, von Rudolf Woy. (*Zeitschr. öffentl. Chem.* **8,** 301—04.)

Methode zur quantitativen Bestimmung geringer Arsenmengen, von Carl Th. Mörner. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 397—413.)

Zum Nachweis von Arsen und Selen in Schwefel, von Fred W. Steel. (*Chem. News* **86**, 135.)

Aufschliefsung arsen-, eisen- und bleireicher Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure, von H. Nissenson und F. Crotogino. (*Chem. Ztg.* **26**, 847—49.)

Die Fällung von Ammoniumvanadat durch Ammoniumchlorid, von F. A. Gooch und R. D. Gilbert. (*Amer. Journ. Science, Silliman* **14**, 205—10.)

Zur Jodometrie des Rhodanwasserstoffs, von A. Thiel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2766—68.)

Die von Rupp und Schiedt (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2191—95) angegebene Jodometrie des Rhodanwasserstoffs führt zur Bildung von Jodcyan und schliefst wegen dessen gelber Farbe die Titration gröfserer Mengen von Rhodan aus, ebenso mufs auf Stärke als Indikator verzichtet werden. Der Verfasser beseitigt mit dem Jodcyan die genannten Übelstände, indem er nach beendeter Oxydation des Rhodans ansäuert. Die erzielten Resultate sind einwandsfrei. *F. W. Küster.*

Der Nachweis von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Sulfocyansäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure und ihren Salzen, von Louis E. Preiss. (*Amer. Chem. Journ.* **28**, 240—41.)

Quantitative Bestimmung von Zinn und dessen Trennung von Antimon, von Ch. Ratner. (*Chem. Ztg.* **26**, 873—74.)

Jodometrie der Superoxyde von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Natrium, von E. Rupp. (*Arch. Pharm.* **240**, 437—49.)

Die Jodometrie der Superoxyde mit Hilfe saurer Jodkaliumlösung bietet durchaus nichts Neues. *A. Thiel.*

Bestimmung von Platin, Gold und Silber in Legierungen, von Percy A. E. Richards (*The Analyst* **27**, 265—68.)

Photometrische Bestimmung von Eisen, von J. J. D. Hinds und Myrtis Louise Cullum. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 848—52.)

Apparate und Hilfsmittel.

Neue Absorptions- und Waschapparate, von F. Cochius. (*Chem. Ztg.* **26**, 876.)

Über eine neue Spritzflasche, von E. Weiskopf. (*Chem. Ztg.* **26**, 876.)

Modifikationen an mafsanalytischen Apparaten, von Ferdinand Kryž (*Österr. Chem. Ztg.* **5**, 388.)

Bücherschau.

Chemische Kosmographie. Vorlesungen, gehalten an der Königl. Technischen Hochschule zu München im Wintersemester 1902—03 von Privatdozent Dr. Emil Baur. 228 Seiten, Preis 4.50 Mk. (München und Berlin, R. Oldenburg, 1903.)

Die im vorliegenden Büchlein niedergelegten Vorlesungen beabsichtigen zu zeigen, welche Rolle die Chemie in der Lehre vom Weltall spielt. Es ist also nicht bezweckt, chemische Tatsachen und Lehren darzustellen, als vielmehr zu zeigen, was die Chemie, in erster Linie die „moderne“ Chemie, für das Verständnis des Weltbildes leisten kann und geleistet hat. Die Vorlesungen setzen deshalb ein in gewisser Hinsicht nicht unbeträchtliches Mafs von chemischen und sonstigen naturwissenschaftlichen Kenntnissen voraus, so wie sie z. B. der besitzt, der Ostwalds „Grundlinien der anorganischen Chemie“ mit Erfolg durchgearbeitet hat.

Das Unternehmen des Verfassers kann nur die freudigste Zustimmung finden, nicht allein von Seiten der Fachgenossen, als vielmehr auch besonders von Seiten solcher Naturwissenschaftler, welche die Chemie nur als Hilfswissenschaft betrachten. Es unterliegt ja keinem Zweifel, dafs für denjenigen eine klaffende Lücke in seinem naturwissenschaftlichen Weltbilde zurückbleiben mufs, dem die wichtigen und ausgedehnten Teile dieses Bildes dunkel bleiben, an deren Komposition die Chemie in ihrer erweiterten Bedeutung vorherrschend oder auch nur wesentlich beteiligt ist. Und zu diesen Teilen gehören die wichtigsten und interessantesten.

Der Verfasser hat sich seiner Aufgabe in sachlich einwandsfreier und anregender Weise erledigt. Es ist natürlich, dafs nicht jeder wissenschaftlich selbständige Leser mit allem, was gesagt wird, ganz einverstanden sein wird, aber direkt Unrichtiges hat der Referent nur an einem Punkte gefunden, nämlich dort (S. 42), wo eine nicht ganz richtig verstandene Ansichtsäufserung Ostwalds über die Möglichkeit der Umwandlung der Elemente ineinander diskutiert wird.

Im Anfange des Buches wird vorgetragen, was man über die Chemie der Sonne und Sterne aussagen kann (Vorlesung 1—4), dann folgen die sehr interessanten und in neuerer Zeit so sehr geförderten Darlegungen über die Bildung und Umwandlung der Gesteine (Vorlesung 5—7). Die 8. Vorlesung behandelt das Meer. Weiterhin werden Erdöl, Kohle, Methan, Salpeter, Eiweifs, Gärung, Synthese der Kohlehydrate und das tierische Leben besprochen. Den Schlufs bilden Erörterungen von Ansichten, die Hering und Mach geäufsert haben über organische Anpassung und ähnliche geheimnisvolle Erscheinungen des Lebens. *F. W. Küster.*

Thermodynamik und Kinetik der Körper, von Prof. Dr. B. Weinstein. Zweiter Band: **Absolute Temperatur. — Die Flüssigkeiten. — Die festen Körper. — Thermodynamische Statik und Kinetik, — Die nicht verdünnten Lösungen.** 586 Seiten. Preis 16 Mk. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1903.)

Wie aus der schon auf dem Titelblatt kurz verzeichneten Inhaltsangabe zu ersehen ist, bietet der vorliegende zweite Band des umfangreichen, noch nicht abgeschlossenen Werkes vieles, was auch für den Chemiker, noch mehr aber für den Physikochemiker von hervorragender Wichtigkeit ist. Es ist nun für den Chemiker von besonderem Werte, dafs der Verfasser bei der Bearbeitung seiner schwierigen Aufgaben die Thermodynamik und Kinetik weitgehend ineinander verwoben hat, wodurch die Anschaulichkeit eine grofse wird. Sehr anzuerkennen ist ferner, dafs in dem im Grunde rein theoretische Dinge behandelnden Buche ein reiches Tatsachenmaterial, zum Teil in Tabellen, niedergelegt ist. *F. W. Küster.*

Vorlesungen über Experimentalphysik, von August Kundt, weiland Professor an der Universität Berlin, herausgegeben von Karl Scheel. 852 Seiten mit dem Bildnis Kundts, 534 Abbildungen und einer farbigen Spektraltafel. Preis 15 Mk., geb. 17.50 Mk. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1903.)

Die Vorlesungen Kundts, welche mit vorliegendem Buche der Öffentlichkeit übergeben werden, sind in der gebotenen Form im W.-S. 1888/89 und im S.-S. 1889 gehalten worden. Als Unterlage für die druckfertige Ausarbeitung diente eine Nachschrift der Vorlesungen, welche im Auftrage Kundts angefertigt und an manchen Stellen noch von ihm selbst überarbeitet wurde.

Sachlich ist an dem so schon vor 14 Jahren entstandenen Manuskript nichts mehr geändert worden, namentlich ist nicht versucht worden, durch Einfügung neuer Kapitel die Fortschritte der Wissenschaft in den seitdem verflossenen Jahren zu berücksichtigen und dadurch die Vorlesungen zu einem Lehrbuch der Physik umzugestalten, da hierdurch der Charakter der Vorlesungen in einer Weise geändert worden wäre, der sehr vielen,

namentlich den sehr zahlreichen ehemaligen Schülern Kundts nicht erwünscht gewesen wäre.

Eine Folge dieser in gewisser Hinsicht durchaus löblichen Zurückhaltung des Herausgebers ist nun allerdings, dafs viele Kapitel des Buches jetzt schon, bei seinem Erscheinen, überholt sind, und das sind gerade in erster Linie die Kapitel, welche den Chemiker am meisten interessieren, nämlich die physikochemischen Grenzgebiete, in erster Linie die elektrochemischen Erscheinungen. Es ist deshalb zu bedauern, dafs sich die Herausgabe des doch schon vor 14 Jahren niedergeschriebenen Manuskriptes nicht früher hat ermöglichen lassen. Die von der Fortentwickelung der Wissenschaft weniger berührten Kapitel des Buches jedoch sind jetzt noch und wohl noch für lange Zeit eine wertvolle Hilfe für jeden, der sich mit Physik beschäftigt, besonders aber für jeden, der Physik zu lehren hat. Es ist dafür gesorgt, dafs die klassischen Vorlesungsversuche des glänzenden Experimentators Kundt nicht der Vergessenheit anheimfallen.

F. W. Küster.

Über Maltechnik, ein Beitrag zur Beförderung rationeller Malverfahren. Auf Grund authentischen Aktenmaterials bearbeitet von Adolf Wilh. Keim. 449 Seiten. Preis 8 Mk., geb. 9 Mk. (Leipzig, A. Försters Verlag, 1903.)

Der Inhalt vorliegenden Werkes zerfällt in die folgenden Kapitel: I. Einleitung. II. Die Kunstakademien und die Künstler in ihrer Stellung zur Maltechnik der Gegenwart. III. Die Stellung der Künstler in und zu der maltechnischen Literatur und zu der Fachpresse. IV. Über die Farben- und Malmittelfabrikation und die Verfälschungen der Farben und Malmittel in der Gegenwart. V. Über Restaurierung und Konservierung der Gemälde und insbesondere der Wandgemälde, sowie die Aufgaben der „Versuchsstation“ und des technischen Unterrichtes in dieser Richtung. VI. Die Geschichte der „Deutschen Gesellschaft zur Beförderung rationeller Malverfahren“. VII. Die „Versuchsstation für Maltechnik und deren Aufgaben. VIII. Schlufs und Anhang.

Das vorliegende Werk ist, soweit sich der Referent über dasselbe ein Urteil bilden und erlauben kann, eine sehr gründliche und gediegene Arbeit, der Verfasser eine hervorragende Autorität auf dem behandelten Gebiete, das er seit 30 Jahren erfolgreich bearbeitet. Wie obige Inhaltsangabe zeigt, sind es jedoch nur kleine Teile des Ganzen, die für die Leser dieser Zeitschrift von einiger Bedeutung sind, nämlich die Abschnitte über Fabrikation und Verfälschung von Farben und Malmitteln. Besonders interessant sind die zahlreichen Angaben über Verfälschung der Farben. Es ist unglaublich, mit welcher Dreistigkeit die Fälscher arbeiten, denn es sind Fälle aktenmäfsig belegt, wo statt der wirklichen Farben nur gefärbter Schwerspat geliefert wurde. *F. W. Küster.*

Die physikalisch-chemische Beschaffenheit der Heilquellen. Vortrag, gehalten auf der 74. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Karlsbad von Prof. Dr. W. Meyerhoffer. 31 Seiten mit einer Abbildung im Text. Preis 1 Mk. (Hamburg und Leipzig, Leopold Voss, 1903.)

Der Vortrag behandelt einleitend und vorbereitend zunächst den osmotischen Druck und die Ionentheorie. Der Verfasser entwickelt hier in zwar kurzer, aber sehr klarer und leichtverständlicher Darstellung den Begriff des osmotischen Druckes und die Lehren der Ionentheorie. Diese Darstellung wird wegen ihrer Klarheit und Kürze vor allem denen willkommen sein, welche, wie z. B. die Mediziner, nicht Zeit finden, sich eingehend mit diesen wichtigen Grundlagen der neueren allgemeinen Chemie zu befassen. Weiterhin wird die Analyse der Mineralwässer besprochen. Es wird gezeigt, wie widerspruchsvoll, willkürlich und unklar es ist, die Zusammensetzung der Mineralwässer auf bestimmte Salze zu beziehen, denn der Charakter des nämlichen Wassers kann ganz geändert erscheinen durch eine der Willkür des Einzelnen überlassene andere Zusammenstellung der Säuren und Basen. Wirklich übersichtlich wird eine Mineralwasseranalyse erst dann, wenn die Analysenresultate in Ionen ausgedrückt werden, obwohl auch hier noch ein kleiner Rest von Willkür übrig bleibt. Für den Mediziner besonders interessant und wichtig sind die nun folgenden Kapitel, zunächst der Abschnitt über Heilquellenwirkung vom physikochemischen Standpunkte aus. Im Lichte der osmotischen Theorie und der Lehre von den semipermeabelen Membranen finden viele Tatsachen ihre ungezwungene, interessante Erklärung. Zuletzt wird die viel umstrittene Frage behandelt, ob natürliche und künstliche Mineralwässer verschieden wirken, und wie eventuell die Verschiedenheit der Wirkung zu erklären ist. Über letzteren Punkt ist schon sehr Vieles, und zwar hauptsächlich sehr viel Falsches geschrieben worden. Der Verfasser neigt der wohl richtigen Auffassung zu, dafs da, wo wirklich Verschiedenheiten in der Wirkung der künstlichen und der natürlichen Wässer vorliegen, das nicht etwa auf einen verschiedenen Zustand der vorhandenen Stoffe zurückgeführt werden dürfe — wie es tatsächlich geschehen ist und immer noch geschieht —, dafs vielmehr der Grund für die Verschiedenheit in nicht vorhandenen Stoffen gesucht werden müsse, indem in den natürlichen Wässern übersehene Spuren von Stoffen grofser (katalytischer) Wirksamkeit vorhanden sind, die den Kunstprodukten fehlen. Als Illustration für die Zulässigkeit dieser Erklärungsweise möge die Angabe gelten, dafs kolloidal gelöstes Platin noch katalytisch wirksam ist, wenn die Lösung nur ein Zwanzigstel so viel Platin enthält, als sich Gold im Wasser des Ozeans findet. Und solche Spuren von Stoffen bei der Herstellung künstlicher Mineralwässer zu berücksichtigen, liegt aufserhalb jeder Möglichkeit.

F. W. Küster.

Die Praxis der Photographie mit Gelatine-Emulsionen und **Die Photographie mit Chlorsilbergelatine,** von Hofrat Dr. Josef Maria Eder, Direktor der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, o. ö. Professor an der K. K. Technischen Hochschule in Wien. Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. S. 347—711 und S. 715—887 mit 206 bezw. 20 Abbildungen und 3 bezw. 16 Tafeln. (Halle a/S., Wilhelm Knapp, 1903.)

Vorliegende Bücher sind das 10. und 11. Heft (oder des III. Bandes 2. und 3. Heft) der 2. Auflage des „Ausführlichen Handbuches der Photographie“ des Verfassers. Es erscheint mehr als überflüssig, etwas Rühmendes über diese Bücher zu sagen, da der Verfasser als erste Autorität auf den hier behandelten Gebieten jedem bekannt ist, der sich überhaupt für Photographie und Photochemie interessiert. Der Verfasser behandelt nicht nur wissenschaftliche Fragen auf das gründlichste und unter Berücksichtigung der neuesten Forschungsresultate, er bespricht auch alle Einzelheiten auf das eingehendste vom rein praktischen Standpunkte aus. Die Darstellung ist eine sehr leicht fafsliche und anschauliche, so dafs auch der reine Praktiker und Empiriker überall auf seine Rechnung kommen wird. *F. W. Küster.*

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. III. Band, 5—7. Heft: **Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation,** von Professor Dr. R. Abegg, Breslau. Seite 147—256. Preis 3.60 Mk., im Abonnement 3 Mk. (Stuttgart, Ferd. Enke, 1903.)

Wir besitzen schon eine ganze Anzahl von Darstellungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation verschiedensten Umfanges, so dafs die Frage nicht unberechtigt erscheint, ob für eine neue derartige Bearbeitung denn auch noch Platz sei. Bei der grundlegenden Wichtigkeit der hier behandelten Lehren ist es nun an sich durchaus wünschenswert, dafs der Gegenstand wiederholt und von Forschern verschiedenster Richtung in verschiedenem Sinne bearbeitet werde, und jede neue derartige Bearbeitung mufs willkommen sein, wenn der Verfasser wenigstens bis zu einem gewissen Grade Selbständiges in Darstellung, Zusammenstellung und Beleuchtung des Tatsachenmaterials bringt. Das ist nun bei der vorliegenden Bearbeitung durchaus der Fall, sie gehört ohne Zweifel zu den empfehlenswertesten und ausführlichsten der bislang erschienenen. Die Einteilung des Stoffes ergibt sich aus folgender Inhaltsübersicht: Grundanschauungen der Theorie S. 147. — Die Beweglichkeit der Ionen S. 165. — Gleichgewicht zwischen Ionen S. 170. — Dissoziationskonstante S. 177. — Gleichgewichte zwischen mehreren Elektrolyten S. 187. — Hydrolyse S. 197. — Acidität S. 210. — Indikatoren S. 212. — Heterogene elektrolytische Gleichgewichte S. 217. — Anomalie der starken Elektrolyte S. 227. — Druck- und Temperatureinflufs auf die Dissoziation S. 236.

— Nichtwässerige Lösungen S. 244. — Chemische Natur und Ionenbildungstendenz der Elemente S. 252. — Wie aus dieser Inhaltsangabe zu ersehen ist, sind alle wichtigeren Teile der Ionisationstheorie ausführlich behandelt, von besonderem Werte aber sind noch die zahlreichen Zusammenstellungen ausgedehnten Tatsachenmaterials in Tabellen.

F. W. Küster.

Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate, von Dr. C. Rüst, Privatdozent der Chemie an der Universität Genf. 90 Seiten mit 16 in den Text gedruckten Holzschnitten. Preis 2 Mk. (Stuttgart, Ferd. Enke, 1903.)

Die hier gegebene kleine Anleitung ist das Resultat langjähriger Erfahrung im Laboratoriumsunterricht. Sie bezweckt, den jungen Chemikern eine zwar kleine, aber zuverlässige Auswahl gut erprobter und sorgfältig ausgearbeiteter Vorschriften zur Herstellung anorganischer Präparate zu geben. Dieser Zweck ist augenscheinlich erreicht worden, jedoch sind einige nebensächliche Dinge, zum Teil Kleinigkeiten, an der Arbeit auszusetzen. Bezüglich der Schreibweise der Formeln ist der Verfasser inkonsequent. Bei den aus drei und mehr Elementen zusammengesetzten Säuren und Salzen schreibt er das Kation an das Ende der Formel (SO_4H_2; SO_4K_2; NO_3H) — meist wenigstens, jedoch findet man auch HNO_3 (S. 8). Warum nun aber für die „Wasserstoffsäure" (gemeint sind die Säuren aus Wasserstoff und einem Element) die „alte" Schreibweise (HCl; HJ; H_2S; NaCl) beibehalten wird, ist nicht ersichtlich. Unnötig und deshalb ungerechtfertigt ist der übrigens auch nicht konsequent durchgeführte Brauch, zu schreiben: $2.NO_2$ oder $2.NO_3H$ an Stelle von $2NO_2$ bezw. $2HNO_3$. Auch ist es nicht gut, Schwefeldioxyd als schweflige Säure zu bezeichnen, denn im Anfängerunterricht soll man peinlich auf rationelle und konsequente Nomenklatur achten. Es ist nicht nur überflüssig, sondern pädagogisch direkt falsch, alle, auch die einfachsten Formeln und Umsetzungsgleichungen fertig entwickelt zu geben, wie:

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O.$$

Das selbständige Denken, Entwickeln von Umsetzungsgleichen u. dergl. soll vielmehr auch während der praktischen Arbeit dauernd angeregt werden. Deshalb wäre es auch gut, nicht immer die erforderlichen Mengenverhältnisse fertig hinzuschreiben, sondern sie, soweit als möglich, von den Praktikanten selbst berechnen zu lassen. „Wasserstoffplatinchlorid" ist kein glücklicher Name; wenn man schreibt: Ammoniumsulfat $SO_4(NH_4)_2$, so sollte man nicht schreiben: Hydroxylaminchlorhydrat $NH_2.OH.HCl$ und: Hydrazinsulfat $NH_2.NH_2.SO_4H_2$. Derartige und ähnliche kleine Sachen werden sich bei der zweiten Auflage leicht verbessern lassen.

F. W. Küster.

Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1901 bis 31. März 1902. Im Auftrage des Kuratoriums erstattet von Professor Dr. Bernhard Fischer, Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau. 68 Seiten. (Berlin, Julius Springer, 1903.)

Auch der diesjährige Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau enthält wieder vieles, was von allgemeinem Interesse ist. Da an Untersuchungsämter aufser den immer wiederkehrenden auch fast täglich neue Aufgaben herantreten, für deren Lösung oft neue Wege gesucht werden müssen, so wird jeder Jahresbericht eines so trefflich geleiteten Amtes, wie es das Breslauer ist, für die in dieser Richtung tätigen Fachgenossen von gröfstem Werte sein. *F. W. Küster.*

Handbuch der Elektrochemie, bearbeitet von Professor Dr. W. Borchers-Aachen, Privatdozent Dr. E. Bose-Göttingen, Privatdozent Dr. H. Danneel-Aachen, Professor Dr. K. Elbs-Gieſsen, Professor Dr. F. W. Küster-Clausthal, Bergingenieur F. Langguth-Mechernich, Professor Dr. W. Nernst-Göttingen und Professor Dr. H. Stockmeier-Nürnberg.

Spezielle Elektrochemie. I. Teil. **Elemente und anorganische Verbindungen,** von Dr. H. Danneel, Privatdozent für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Königl. technischen Hochschule zu Aachen. Lieferung II. Seite 81—160. Preis 3 Mk. (Halle a/S., Wilhelm Knapp, 1903.)

Bezüglich der Behandlungsweise des Stoffes sei auf die Besprechung der ersten Lieferung verwiesen (diese Zeitschrift **33**, 376). *F. W. Küster.*

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen und insbesondere von H. Kayser, o. ö. Professor an der Universität Bonn, herausgegeben von E. Englisch, Privatdozent an der technischen Hochschule zu Stuttgart, und K. Schaum, Privatdozent an der Universität Marburg a/L. (Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1903.)

Die in ihren ersten Heften vorliegende neue Zeitschrift ist gewissermafsen die Fortsetzung des im März 1901 eingegangenen „Archiv für wissenschaftliche Photographie“. Sie wird je 12 Hefte von zusammen etwa 24 Bogen zu einem Bande (Preis 20 Mk.) vereinen und soll eine Sammelstätte sein für alle Arbeiten auf wissenschaftlich photographischem Gebiete, sei es, dafs diese die Aufklärung photographischer Vorgänge im weitesten Sinne bezwecken, sei es, dafs sie die Anwendung der Photographie in Wissenschaft und Technik behandeln. Es soll aber auch alles das berücksichtigt werden, was mit der Physik und Chemie der Strahlung, mit Einschlufs der Elektronenlehre, zusammenhängt. Ganz besondere Beachtung aber soll die Spektroskopie finden. Das Arbeitsgebiet ist also

sehr viel weiter umgrenzt, als es bei dem „Archiv für wissenschaftliche Photographie“ der Fall war, es darf deshalb auch gehofft werden, dafs die neue Zeitschrift einen gröfseren Leserkreis finden wird. *F. W. Küster.*

Die Theorie der Kolloïde. Übersicht über die Forschungen, betreffend die Natur des Kolloïdalzustandes. Von Dr. Arthur Müller, Assistent an der k. k. technischen Hochschule in Wien. 54 Seiten. Preis 2 Mk. (Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1903.)

Die vorliegende Übersicht behandelt in 3 Abschnitten: I. die Lösungstheorie; II. die Suspensionstheorie und III. die Absorptionstheorie. Der Verfasser hat das vorhandene Material unter Berücksichtigung auch der allerneuesten Ergebnisse sehr vollständig gesammelt und sorgfältig geordnet, so dafs man, namentlich unter Beachtung der sehr zahlreichen Literaturnachweise, sich leicht einen guten Überblick über das interessante Gebiet verschaffen kann, das sich übrigens nach keiner Seite hin als abgeschlossen erweist. *F. W. Küster.*

Synthesen in der Purin- und Zuckergruppe, von Emil Fischer. Vortrag, gehalten am 12. Dezember 1902 vor der Schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm. 29 Seiten. Preis 80 Pfg. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1903.)

Der Vortrag beschäftigt sich in kurzer und verhältnismäfsig populärer Form mit den berühmten und epochemachenden Arbeiten des Verfassers. Er ist wohl geeignet, Fachgenossen, welche diesen schwierigen und speziellen Gebieten der Chemie des Kohlenstoffs fern stehen, einen gewissen Überblick über diese für das Verständnis des Chemismus des Lebens so verheifsungsvollen Arbeiten zu geben. *F. W. Küster.*

Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate.

Von

Friedrich Warschauer.

Mit 5 Figuren im Text.

Literarisch-kritischer Teil.

Die vielen Verschiedenheiten, welche sich in der Entstehungsweise und den Eigenschaften derjenigen Säuren, welche man alle als Phosphorsäuren bezeichnet, zeigen, haben schon früh zu einer Scheidung der einzelnen Abarten in drei Klassen von Säuren geführt. Thomas Graham,[1] der Entdecker des metaphosphorsauren Natrons, legte ihnen die Namen Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure bei. Die Aufstellung dieser Reihe besitzt ein besonderes historisches Interesse dadurch, dafs zum erstenmale an ihr die Theorie der mehrbasischen Säuren entwickelt und die Existenz mehrerer Hydrate eines Anhydrids festgestellt wurde.

Man sollte annehmen, dafs die Metaphosphorsäure als einbasische Säure von allen Modifikationen der Phosphorsäure die einfachsten Verhältnisse zeige: gerade sie ist im stande, eine sehr grofse Anzahl von Salzen zu bilden, welche trotz gleicher prozentischer Zusammensetzung in ihrem Verhalten, sowie in ihrer Bildungsweise so abnorme Verschiedenheiten aufweisen, dafs ihnen unmöglich die nämliche Säure zu Grunde liegen kann.

Bei den metaphosphorsauren Salzen findet sich der gröfste Reichtum an Isomerien, deren Mannigfaltigkeit das Studium der Metaphosphate zu einem recht interessanten macht, wenn auch infolgedessen der Gegenstand zu den verwickeltsten Kapiteln der anorganischen Chemie gehört.

---

[1] *Pogg. Ann.* **32** (1834), 61.

Bisher kennt man fünf verschiedene Modifikationen der Metaphosphorsäure, welche sämtlich 1 Molekül Base auf 1 Molekül Phosphorsäureanhydrid enthalten. Ihre Zusammensetzung läfst sich durch die Formeln:

$$(R^{I}PO_3)_n \text{ bezw. } (R^{II}P_2O_6)_n$$

ausdrücken. Fleitmann[1] hat zuerst die Verschiedenheit der einzelnen Modifikationen der Metaphosphorsäure durch Polymerie erklärt. Er stellte eine Reihe von fünf polymeren Metaphosphorsäuren auf und führte zugleich eine neue Benennung dieser Säuren ein, indem er, unter Zugrundelegung der gleichen Sättigungskapazität für alle, den Namen Metaphosphorsäure auch für alle beibehielt, mit dem griechischen Zahlwort als Vorsilbe aber das entsprechende Vielfache der Säure bezeichnete.

Diese Reihe lautet:

$H_2O + P_2O_5 = H_2P_2O_6 = 2HPO_3$ = Monometaphosphorsäure,
$2H_2O + 2P_2O_5 = H_4P_4O_{12} = 2H_2P_2O_6$ = Dimetaphosphorsäure,
$3H_2O + 3P_2O_5 = H_6P_6O_{18} = 2H_3P_3O_9$ = Trimetaphosphorsäure,
$4H_2O + 4P_2O_5 = H_8P_8O_{24} = 2H_4P_4O_{12}$ = Tetrametaphosphorsäure,
$6H_2O + 6P_2O_5 = H_{12}P_{12}O_{36} = 2H_6P_6O_{18}$ = Hexametaphosphorsäure.

Ausführliche Untersuchungen über die polymeren Metaphosphate sind von Th. Graham,[2] R. Maddrell,[3] Th. Fleitmann und W. Henneberg,[4] später von Fleitmann[5] allein, H. Rose[6] und A. Glatzel[7] ausgeführt worden.

Die Darstellungsweise und die Eigenschaften, sowie die daraus hervorgehenden Unterschiede dieser verschiedenen Metaphosphorsäuremodifikationen mögen auf Grund dieser Arbeiten zunächst kurz besprochen werden.

Th. Graham beobachtete zuerst, dafs bei allmählichem Erhitzen von Mononatriumphosphat drei verschiedene Salze entstehen. Einer eingehenden Untersuchung unterzog er jedoch nur dasjenige,

---

[1] *Pogg. Ann.* **78** (1849), 239.
[2] *Pogg. Ann.* **32** (1834), 61.
[3] *Lieb. Ann.* **61** (1847), 63.
[4] *Lieb. Ann.* **65** (1848), 304.
[5] *Pogg. Ann.* **78** (1849), 233 ff. 338 ff.
[6] *Pogg. Ann.* **76** (1849), 1—28.
[7] A. Glatzel, „Über di- und tetrametaphosphorsaure Salze", Inauguraldissertation, Würzburg 1880.

welches sich bei rascher Abkühlung der Schmelze bildet, das gewöhnliche amorphe, glasige metaphosphorsaure Natrium, nach seinem Entdecker auch „Grahamsches Salz“ genannt.

Heinrich Rose hat das Verhalten des Grahamschen Salzes und der darin enthaltenen Säuremodifikation eingehend studiert. Er zeigte, dafs eine Lösung dieses Salzes mit den neutralen Auflösungen sehr vieler Salze der Erden und Metalloxyde Fällungen gibt, die gewöhnlich in einem Überschufs des Natronsalzes löslich sind und die merkwürdige Eigenschaft besitzen, beim Schütteln bezw. Erwärmen zu einer schweren, ölartigen Masse zusammenzufliefsen.

Fleitmann bezeichnete die dem Grahamschen Salze zu Grunde liegende Säure als Hexametaphosphorsäure. Er fand, dafs im Grahamschen Salze höchstens 5 Atome des Natriums durch Ammonium vertretbar sind, während das sechste Natriumatom durch Ammonium ersetzt werden kann.

A. Wiesler[1] hat auf Grund der äquivalenten Leitfähigkeiten des Grahamschen Salzes einen Schlufs auf die Molekulargröfse des Salzes zu ziehen versucht. Es zeigte sich aber, dafs ungewöhnlich leicht eine teilweise Umsetzung dieses Salzes durch Wasseraufnahme in Pyrophosphat erfolgte, veraussichtlich nach der Gleichung:

$$Na_6(PO_3)_6 + 3H_2O = 3Na_2H_2P_2O_7$$

Wegen dieser geringen Beständigkeit dieses Salzes ist es daher nicht möglich, aus den Leitfähigkeitswerten einen Schlufs auf die Konstitution zu ziehen; die Annahme einer Hexametaphosphorsäure im Grahamschen Salz scheint demnach noch nicht als genügend begründet.

Auch H. Lüdert,[2] der eine Reihe von Metallsalzen durch Fällung aus dem Natriumhexametaphosphat teils in Gestalt flockiger Niederschläge, teils in Gestalt gallertartiger Abscheidungen dargestellt und analysiert hat, hat den Beweis für die Sechswertigkeit der Säure in diesen Verbindungen nicht erbracht.

Die beiden anderen beim Erhitzen des Mononatriumphosphats bezw. Natriumammoniumphosphats ($NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$) entstehenden Modifikationen von Metaphosphat wurden von Fleitmann und Henneberg und später von Fleitmann allein untersucht und er-

[1] *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 177.

[2] *Z. anorg. Chem.* 5 (1894), 15.

hielten den Namen mono- beziehungsweise trimetaphosphorsaures Natrium.

Das erstere, das später den Namen „Maddrellsches Salz“ erhielt, weil Maddrell[1] zuerst seine einfachste Darstellungsweise aus Natriumnitrat und Phosphorsäure angab, ist ein in Wasser unlösliches Salz. Fleitmann versuchte vergebens, aus den Alkalisalzen dieser Säure Doppelsalze herzustellen und schlofs aus der absoluten Unfähigkeit, solche zu bilden auf die einfachst mögliche Zusammensetzung $NaPO_3$. Ob die Säure in diesen Salzen in der Tat einwertig ist, bedarf noch weiterer Begründung.

Das Natriumtrimetaphosphat unterscheidet sich von dem Monometaphosphat durch seine Löslichkeit in Wasser, sowie seine Krystallisationsfähigkeit. Fleitmann hatte bereits bei der Untersuchung dieses Salzes die grofse Neigung zur Doppelsalzbildung beobachtet und aus dem Baryumnatriumsalz, dessen Zusammensetzung sich am einfachsten durch die Formel $BaNaP_3O_9 + 4H_2O$ ausdrücken läfst, die Dreiwertigkeit der in ihm enthaltenen Säure geschlossen.

Das Gebiet der Trimetaphosphate ist der Gegenstand zahlreicher eingehender Forschungen geworden.

Die analytischen Reaktionen der Trimetaphosphorsäure wurden von Heinrich Rose untersucht, die Zahl der Salze, insbesondere der Doppelsalze durch C. G. Lindboom[2] bedeutend vermehrt. Auch von G. Tammann[3] sind eine Anzahl neuer Trimetaphosphate dargestellt worden.

In neuerer Zeit haben sich G. v. Knorre,[4] sowie A. Wiesler[5] eingehend mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Die Schwierigkeit, das Natriumtrimetaphosphat frei von Beimengungen des Hexa- sowie Monometaphosphats zu erhalten, hat v. Knorre veranlafst, eine neue Methode zur Reindarstellung dieses Salzes auszuarbeiten. Wiesler bestimmte das elektrische Leitvermögen sowie die Überführungszahlen von Natriumtrimetaphosphat. Die sowohl nach den Angaben von Fleitmann und Henneberg sowie nach dem v. Knorreschen Verfahren hergestellten Salze

---

[1] *Lieb. Ann.* **61** (1847), 63.

[2] Lunds Universitets Års-Skrift, Tom. X, (1874).

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 125 u. *Journ. prakt. Chem.* **45** (1892), 424.

[4] *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 369.

[5] l. c.

lieferten übereinstimmende Resultate, welche die Dreiwertigkeit der in ihnen enthaltenen Säuremodifikation bestätigen.

Während die bisher erwähnten drei Modifikationen der Metaphosphorsäure aus dem Phosphorsalz hergestellt werden können, sind noch zwei weitere Modifikationen bekannt, welche beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Metallsalzen oder Metalloxyden gebildet werden: die Di- und Tetrametaphosphate.

Dimetaphosphate entstehen beim Erhitzen von überschüssiger Phosphorsäure mit Metallsalzen bezw. Metalloxyden auf etwa 400° C., Tetrametaphosphate beim Schmelzen von überschüssiger Phosphorsäure mit Metallsalzen und langsamen Abkühlen.

Gregory[1] erhielt bei der Darstellung reiner Phosphorsäure aus Knochen durch Erhitzen über 316° C. als Nebenprodukt ein Salz, das er als anomales phosphorsaures Magnesium bezeichnete. Maddrell[2] wies nach, dafs das Gregorysche Salz ein Doppelsalz der Metaphosphorsäure ist, welches aufser Magnesium noch Natrium als Base enthält. Die Bildung dieses Salzes gab Maddrell die Anregung, noch andere Salze durch Erhitzen und Abdampfen von überschüssiger Phosphorsäure mit den Lösungen verschiedener Metallsalze auf 316° C. darzustellen. Nach dieser Methode stellte er die metaphosphorsauren Salze der Oxyde von Nickel, Kobalt, Mangan, Aluminium, Eisen, Chrom, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium dar.

Welcher Art die Säure in diesen Salzen ist, wurde von Maddrell nicht untersucht. Dies führte erst Fleitmann[3] aus, freilich nur für ihre Verbindungen mit Kupfer, Zink und Mangan; er nannte diese Modifikation Dimetaphosphorsäure. Auf ganz analoge Weise erhielt Fleitmann eine weitere Modifikation, sobald er als Basis Bleioxyd, Wismutoxyd, Cadmiumoxyd anwandte; der Säure dieser Salze erteilte er den Namen Tetrametaphosphorsäure.

Da die von Fleitmann hergestellten Metallsalze der Dimetaphosphorsäure in Wasser vollkommen unlöslich und nur von konzentrierter Schwefelsäure unter gleichzeitiger Zersetzung gelöst werden, auch Versuche, die freie Säure aus ihnen herzustellen, ihm nicht gelangen, so suchte er, um über die Basizität der in ihnen enthaltenen Säure einen Aufschlufs zu erhalten, die Metallatome in jenen Salzen durch andere und zwar zunächst durch die der Alkali-

[1] *Lieb. Ann.* **54**, 94.
[2] *Lieb. Ann.* **61** (1847), 53.
[3] l. c.

metalle zu ersetzen. Dies erreichte er dadurch, dafs er die wasserfreien Salze mit Lösungen von Schwefelalkalien bezw. kohlensauren Alkalien digerierte. Die unlöslichen Salze wurden auf diese Weise in lösliche Alkalimetaphosphate und unlösliches Schwefelmetall bezw. Karbonat übergeführt. Die so erhaltenen Salze krystallisieren mit Leichtigkeit und zeichnen sich besonders durch ihre Neigung zur Doppelsalzbildung aus.

Fleitmann erhielt Doppelsalze, in denen das Verhältnis der Metallatome bei zwei einwertigen Elementen stets wie 1 : 1, bei einem einwertigen und einem zweiwertigen Elemente wie 2 : 1 war. Bezeichnen z. B. M und N zwei einwertige Metallatome, so ist in diesen Doppelsalzen stets das Verhältnis von $M:N:P:O = 1:1:2:6$. Es sind also in allen diesen Doppelverbindungen auf 1 Atom des einen Metalles 1 Atom des zweiten Metalles, 2 Atome Phosphor, 6 Atome Sauerstoff enthalten, wobei vom Krystallwasser abgesehen wird. Überträgt man dies auf die solchen Salzen entsprechende Säure, so schliefst Fleitmann, da jedes ihrer beiden Wasserstoffatome durch ein einwertiges Metallatom ersetzt werden kann, auf die Molekularformel $H_2P_2O_6$ und bezeichnet sie als Dimetaphosphorsäure.

Andere Doppelverbindungen als die in dem angegebenen Verhältnis der Metallatome liefsen sich nicht darstellen, ebensowenig Salze mit 3 verschiedenen Metallatomen; vielmehr resultiert bei dem Versuche, letztere zu erhalten, immer nur ein Salz mit 2 Metallatomen. Demgemäfs nannte Fleitmann auch die ursprünglichen wasserfreien Metaphosphate und die durch Umsetzung erhaltenen löslichen Salze, aus welchem die Doppelsalze hergestellt wurden, Dimetaphosphate und schrieb ihnen die entsprechenden Molekularformeln $R^I_2P_2O_6$, $R^{II}P_2O_6$ zu, wenn R^I ein einwertiges, R^{II} ein zweiwertiges Metallatom bedeutet.

Während nach Fleitmanns Angaben die Bildung der wasserfreien Dimetaphosphate auf die Gegenwart der Basen Kupfer, Mangan und Zink beschränkt war, erweiterte Glatzel[2] diese kleine Zahl von Salzen durch die Herstellung der unlöslichen Salze von Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt, Magnesium, Baryum, Strontium, Calcium. Nach seinen Angaben ist es zweckmäfsiger, nur einen ganz geringen Überschufs an Phosphorsäure (ca. 1 %) mehr als die berechnete Menge zu verwenden. Glatzel erbrachte ferner den Nachweis, dafs

---

[1] l. c.

bei der Umsetzung mit Schwefelalkalien bezw. kohlensauren Alkalien keine Veränderung der Modifikation der betreffenden Metaphosphate erfolge: die wasserhaltigen Verbindungen, welche mit löslichen Metallsalzen entstehen, führte er durch gelindes Glühen in die ursprünglichen wasserfreien über und digerierte sie von neuem mit Schwefelalkalien; sie lieferten ganz dieselben Alkalimetaphosphate wie nach dem ersten Digerieren.

Tetrametaphosphate hatte Fleitmann durch Abdampfen und Erhitzen von Bleioxyd, Wismutoxyd und Kadmiumoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure erhalten, indem er auf ganz dieselbe Weise verfuhr wie bei der Darstellung der wasserfreien Dimetaphosphate. Seine Versuche, durch Umsetzung mit Schwefelalkalien lösliche Alkalisalze aus diesen Salzen herzustellen, hatten keinen vollständigen Erfolg. Stets erhielt er elastische, kautschukähnliche Massen, die er weder genauer untersuchen noch Doppelsalze aus ihnen herstellen konnte. Aus seinen Erfahrungen, die er bei der Bearbeitung der Dimetaphosphate gemacht hatte, nahm er an, hier keine Verbindung dieser Klasse vor sich zu haben. Er zog daher den Schlufs, dafs er es hier mit einer polymeren Modifikation der Dimetaphosphate zu tun habe und nannte diese neue Säure Tetrametaphosphorsäure.

Glatzel, der später die Darstellung der Tetrametaphosphate wiederholt und die Reihe ihrer Salze vermehrt hat, schlägt vor, auch zur Darstellung der Tetrametaphosphate keinen zu grofsen Überschufs an Phosphorsäure zu verwenden, ferner bei so hoher Temperatur zu arbeiten, dafs die Metaphosphate schmelzen und schliefslich die Abkühlung möglichst langsam erfolgen zu lassen. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmafsregeln gelang es Glatzel, auch die tetrametaphosphorsauren Salze von Baryum, Calcium, Magnesium, Zink, Mangan, Nickel, Eisen, Kupfer und Thallium darzustellen. Durch Behandeln dieser Salze mit vielem Wasser und durch tagelanges Digerieren mit Schwefelalkalien erreichte Glatzel eine vollkommene Scheidung der Alkalimetaphosphatlösung vom Schwefelmetall. Die so erhaltenen wasserhaltigen Salze zeigten zwar nur kleine Krystalle, die Säure in ihnen hatte sich jedoch durch die Umsetzung nicht verändert, denn sie liefsen sich nach der Vertreibung des Wassers durch gelindes Erhitzen oder durch Schmelzen und langsames Abkühlen wieder in die ursprüngliche krystallinische Form überführen. Durch Darstellung der Alkalidoppelsalze suchte

Glatzel den Nachweis zu erbringen, dafs die Formel $H_4P_4O_{12}$ dieser neuen Modifikation der Metaphosphorsäure berechtigt sei.

Die Annahmen über die Wertigkeit der verschiedenen Modifikationen der Metaphosphorsäure stützten sich auf Grund der bisher erwähnten Untersuchungen nur auf die Zusammensetzung der zahlreichen Doppelsalze. Erst in neuerer Zeit war man bemüht, auf physikalisch-chemischer Grundlage und mit Hilfe der modernen Theorien über die Dissoziation gelöster Stoffe dieselbe zu ergründen. — L. Jawein und A. Thillot[1] suchten in einer Arbeit „Über das Molekulargewicht einiger Metaphosphate“ das Molekulargewicht des di-, tri- und hexametaphosphorsauren Natriums aus der Dampfdichte zu bestimmen. Sie erhielten bei der Herstellung von Estern der Metaphosphorsäuren bei allen Versuchen sirupöse Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Beim Destillieren dieser Ester trat, selbst unter vermindertem Drucke, sofort Zersetzung ein. Da auf diese Weise die Untersuchung der Ester zu keinem Resultate führte, suchten sie das Molekulargewicht der Metaphosphate durch Ermittelung der Erstarrungstemperatur ihrer Lösungen nach der Methode von Raoult zu bestimmen. Da keins von den Metaphosphaten in Eisessig löslich war, so führten sie die Bestimmungen in wässeriger Lösung aus und erhielten für das Molekulargewicht folgende Werte:

Natriumdimetaphosphat . . .	121
Ammoniumdimetaphosphat . .	118
Natriumtrimetaphosphat . . .	103
Natriumhexametaphosphat . .	404 417

Sie fanden, dafs das Molekulargewicht des Trimetaphosphats zu dem des Hexametaphosphats sich wie 1 : 4 und nicht wie 1 : 3 verhalte, und dafs die Di- und Trimetaphosphate ein und dasselbe Molekulargewicht besitzen. Da sie aber die Metaphosphate als Nichtelektrolyte behandelt haben, sind sie zu offenbar nicht einwurfsfreien Resultaten gekommen.

S. Tanatar[2] hat ebenfalls die Ester der Di- und Trimetaphosphorsäure und zwar durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silbersalze hergestellt. Er findet, dafs der Ester der Trimetaphosphorsäure erst über 200° C. siedet. Durch dieses Verhalten

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22** (1889), 654.

[2] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 99.

wird die Ansicht MENDELEJEFFS, dafs die Trimetaphosphorsäure ein Analogon der Salpetersäure sei, widerlegt: in diesem Falle müfste ihr Ester bei bedeutend niedrigerer Temperatur sieden.

G. TAMMANN[1] versuchte auf Grundlage der empirischen Gesetze über Dampfspannungen von Lösungen die Konstitution der Metaphosphate zu ermitteln. Die Tensionserniedrigungen des Natriumtrimetaphosphats und Natriumhexametaphosphats FLEITMANNS weisen diesen beiden Salzen nach TAMMANNS Bestimmungen in der Tat die Formeln $(NaPO_3)_3$ und $(NaPO_3)_6$ zu. Da aber bei Elektrolyten die Erniedrigung der Dampftension nicht in einfacher Beziehung zu den Molekulargewichten bezw. zu der chemischen Zusammensetzung steht, kann TAMMANNS Resultaten nicht ohne weiteres die Gültigkeit zugesprochen werden.

In einer späteren Arbeit „Über die Isomerie der Metaphosphate" sucht TAMMANN[2] auf Grund seiner Beobachtungen des elektrischen Leitvermögens und der Gefrierpunktserniedrigung dieser Salze das Molekulargewicht der polymeren Metaphosphate zu bestimmen. Er findet, dafs bei den Metaphosphaten neben Polymerie auch Metamerie auftritt. Er kommt zu dem Schlufs, dafs den Dimetaphosphaten FLEITMAMNS die Formel von Trimetaphosphaten und umgekehrt den Trimetaphosphaten von FLEITMANN und HENNEBERG die Formel von Dimetaphosphaten zukomme. Er stellt ferner dem bisher als Hexametaphosphat bezeichneten Salz $Na_6(PO_3)_6$ noch drei metamere Hexametaphosphate von der Formel:

$$Na_2(Na_4(PO_3)_6)$$
$$Na_4(Na_2(PO_3)_6)$$
$$Na_5(Na(PO_3)_6)$$

gegenüber, und zwar auf Grund des verschiedenen Leitvermögens, welches er für diese Salze fand.

In einer dritten Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate" führt TAMMANN[3] abermals die alten Bezeichnungen FLEITMANNS für Di- und Trimetaphosphate ein und bereicherte die Anzahl der vorhandenen Metaphosphate wieder um eine Reihe von polymeren und metameren Salzen, wodurch das Kapitel der Metaphosphate noch verwickelter wurde.

---

[1] Mémoires de l'Acad. St. Pétersb. VII, Ser. 35. 9, S. 99 ff. 147. Taf. III Fig. 9, *i* und *k*. (1887.)

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 122—140.

[3] *Journ. prakt. Chem.*, N. F., **45** (1892), 417—474.

Tammann, dem die Arbeit Glatzels unbekannt geblieben ist, kommt bezüglich der Bildungsweise der Di- und Tetrametaphosphate zu folgenden Ergebnissen: die Maddrellschen Metaphosphate liefern, wenn sie Metalle mit niedrigem Atomgewichte (Mn, Co, Cu, Zn) enthalten, bei der Umsetzung mit Alkalisulfid Dimetaphosphate, dagegen die Verbindungen mit Metallen höheren Atomgewichtes (Ag, Cd, Ba, Pb, Bi) Hexametaphosphate.

Die Ansichten über die Konstitution der verschiedenen Modifikationen der Metaphosphorsäure sind in vielen Punkten widersprechend und noch nicht genügend geklärt.

Die Bildungsweise der beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Metalloxyden entstehenden Verbindungen sowie das Verhalten der aus ihnen durch Umsetzung erhaltenen löslichen Salze in wässeriger Lösung zu betrachten und aus den dabei erhaltenen Resultaten einen Schlufs auf die Konstitution bezw. Wertigkeit dieser Säuren zu ziehen, ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Experimenteller Teil.

Salze, die beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Metalloxyden auf ca. 400° C. entstehen.

(Fleitmanns Dimetaphosphate.)

Kupfersalz.

Schon Fleitmann hatte darauf hingewiesen, dafs die Bildung des wasserfreien dimetaphosphorsauren Kupfers nach der Maddrellschen Methode durchaus nicht glatt vor sich gehe und fast immer mit bedeutenden Verlusten verknüpft sei. Maddrell wandte nämlich einen grofsen Überschufs von Phosphorsäure an, die er nicht allein mit schwefelsauren, sondern auch mit anderen Salzen der betreffenden Metalle auf 316° C. erhitzte. Dabei löst sich indes das gebildete dimetaphosphorsaure Salz in der überschüssigen Phosphorsäure wiederum auf und scheidet sich selbst bei langsamem Erkalten nur unvollständig aus. Fleitmann schlug infolgedessen vor, auf 5 Atome Phosphorsäureradikal 4 Metallatome der betreffenden Basis anzuwenden und erhielt auf diese Weise gute Resultate, sobald die Temperatur 350° C. nicht überstieg. War dies aber der Fall, so trat

der bereits angegebene Übelstand ein. Um solchen überhaupt zu vermeiden, ist es nach den Versuchen von GLATZEL am zweckmäfsigsten, nur einen ganz geringen Überschufs (etwa 1 % mehr als die berechnete Menge) von Phosphorsäure zu verwenden, worauf man die Masse bis 400° erhitzen kann, ohne eine Zersetzung des Salzes befürchten zu müssen.

Ich habe wiederholt versucht, nach GLATZELS Vorschrift ein reines Kupfersalz herzustellen. Stets erhielt ich ein Salz, das neben dem Metaphosphat auch Pyrophosphat enthielt. Dies erklärt sich daraus, dafs bei dem hohen angewandten Temperaturgrade ein Teil der Phosphorsäure sich verflüchtigt, noch ehe sie sich mit dem Kupferoxyd verbunden hat. Somit ist die Menge der angewandten Phosphorsäure nicht hinreichend, wie sich dies durch die beiden Gleichungen der Bildung des Pyrophosphats und des Metaphosphats veranschaulichen läfst:

$$\text{I.}\quad 2CuO + 2H_3PO_4 = Cu_2P_2O_7 + 3H_2O$$
$$\text{II.}\quad CuO + 2H_3PO_4 = CuP_2O_6 + 3H_2O.$$

Bei meinen weiteren Versuchen steigerte ich den Überschufs an Phosphorsäure und fand, dafs zur Erhaltung eines möglichst reinen Produktes, sowie zur Erzielung einer quantitativen Ausbeute ein Uberschufs von ca. 5 % am geeignetsten ist. GLATZEL schreibt für die Konzentration der Phosphorsäure das spez. Gew. 1.4 (45 % Phosphorsäureanhydrid) vor. Da die Konzentration aber von gar keinem Einflufs auf die Bildung des Metaphosphats ist, erscheint es zweckmäfsiger, von einer möglichst starken Phosphorsäure auszugehen, da auf diese Weise das Eindampfen nicht so zeitraubend ist. Ich wandte daher krystallisierte Phosphorsäure an, deren spezifisches Gewicht zwischen 1.75 und 1.68 schwankte. In diese Phosphorsäure trug ich unter beständigem Umrühren reines Kupferoxyd in kleinen Portionen ein. Das Kupferoxyd des Handels ist fast immer durch geringe Mengen von Eisen sowie von alkalischen Erden, insbesondere Kalk, verunreinigt. Zur Darstellung eines ganz reinen Kupferoxyds verfährt man zweckmäfsig nach der Vorschrift von A. VOGEL und C. REISCHAUER:[1] Galvanisch gefälltes Kupfer wird in reiner Salpetersäure gelöst, die eine Hälfte der Lösung mit Ammoniak bis zur Lösung des erst entstehenden Niederschlages versetzt, die andere Hälfte zugefügt und anhaltend gekocht, wodurch

[1] *Dingl. polytechn. Journ.* **153** (1859), 199.

fast alles Kupfer als $3CuO.H_2O$ nach kurzer Zeit ausgeschieden wird. Durch Glühen desselben entsteht CuO. Dieses Verfahren hat vor dem Glühen des Kupfernitrats den Vorzug, dafs man nicht durch die bedeutende Menge der hierbei entweichenden Stickoxyde belästigt wird.

Man mufs Sorge tragen, dafs das Kupferoxyd sich in der Phosphorsäurelösung nicht zu Klumpen zusammenballt, damit eine möglichst homogene Masse entsteht. Die vollständige Umsetzung des Kupferoxyds mit der Phosphorsäure beansprucht längere Zeit. Sie wird beschleunigt, wenn man dem Gemisch einige Tropfen Salpetersäure zufügt. Erst wenn die völlige Umsetzung eingetreten ist, erkenntlich daran, dafs eine schön hellblaue Masse entstanden ist, darf die Mischung der Erhitzung unterworfen werden. Diese erfolgt zunächst auf dem Wasserbade und dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf dem Sandbade. Das Eindampfen und Erhitzen des Kupfersalzes kann nur in Platingefäfsen[1] vorgenommen werden, ebenso wie die im folgenden beschriebenen Analysen im Platintiegel ausgeführt werden mufsten.

Der Bildungsprozefs des Kupfersalzes durchläuft die verschiedenen Stadien der Phosphorsäuremodifikation, die man beim Eindampfen und Erhitzen von gewöhnlicher Phosphorsäure beobachtet. Die anfangs hellblaue Farbe geht allmählich in hellgrün über. Die Operation ist beendigt, sobald die überschüssige Metaphosphorsäure in Form weifser Dämpfe entweicht. Die Temperatur kann bis ca. 448° C. (Siedepunkt des Schwefels) gesteigert werden, ohne dafs ein Schmelzen der Masse erfolgt.

Die erkaltete Masse ist von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit. Nach ihrer Entfernung aus der Platinschale wird sie möglichst fein gepulvert. Das Auswaschen ist aufserordentlich zeitraubend; es wird etwas beschleunigt, wenn man dem Waschwasser anfangs einige Tropfen Salpetersäure zufügt. Nach meinen Erfahrungen ist es zweckmäfsig, das Auswaschen in flachen, nicht zu kleinen Porzellanschalen durch Digerieren mit vielem Wasser und häufiges Dekantieren vorzunehmen. Das so gereinigte Salz ist in Wasser fast unlöslich und wird auch von Säuren, aufser von kon-

[1] Es ist dabei nicht zu vermeiden, dafs das Platin bei sehr häufiger Benutzung nicht unerheblich angegriffen wird. Bestimmte Vorsichtsmafsregeln lassen sich hier nicht geben, eine Ansicht, die auch W. C. Heräus in seiner Mitteilung über die Ursache der Zerstörung der Platintiegel bei Phosphatanalysen neuerdings ausgesprochen hat. *Z. angew. Chem.* **15** (1902), 917.

zentrierter Schwefelsäure, nur schwer angegriffen. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure übergeführt.

Fleitmann und Glatzel lösten das Salz zur Analyse in konzentrierter Schwefelsäure auf und bewerkstelligten die Trennung des Kupferoxyds von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff. Wesentlich einfacher und bequemer läfst sich der Gang der Analyse gestalten, wenn man das Salz mit Natrium-Kalium-Karbonat aufschliefst. Nur mufs man darauf achten, dafs nach eingetretenem Schmelzfluſs noch längere Zeit bei Rotglut erhitzt wird, da erst dann das gebildete Kupferoxyd völlig unlöslich in dem wässerigen Auszuge der Schmelze wird. Das Kupferoxyd wird dann von der wässerigen Lösung des Alkaliphosphats, welches durch das Schmelzen in die gewöhnliche Modifikation übergeführt ist, abfiltriert, in eine Platinschale gespritzt, in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, auf ca. 200 ccm verdünnt und bei 0.2 Amp. in der Kälte elektrolysiert. Die wässerige Lösung wird vorsichtig mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, sodann ammoniakalisch gemacht, die vorhandene Phosphorsäure mit Magnesiagemisch gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Ein völliges Trocknen des ausgewaschenen Salzes gelang weder im Vakuum-Exsikkator, noch über Phosphorpentoxyd. Vor jeder Analyse mufste daher eine Feuchtigkeitsbestimmung gemacht werden.

I. Nach achttägigem Stehen im Exsikkator verloren 0.4483 g Substanz beim Erhitzen 0.0017 g H_2O = 0.38 % H_2O.

0.4466 g Substanz ergaben 0.1274 g Cu = 35.71 % CuO

0.4466 g Substanz ergaben 0.4478 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2855 g P_2O_5 = 63.93 % P_2O_5.

II. Nach vierzehntägigem Stehen im Exsikkator verloren 0.5224 g Substanz beim Erhitzen 0.0003 g H_2O = 0.06 % H_2O.

0.5221 g Substanz ergaben 0.1491 g Cu = 35.74 % CuO

0.5221 g Substanz ergaben 0.5238 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3340 g P_2O_5 = 63.97 % P_2O_5.

Berechnet für $(CuP_2O_6)_n$:	Gefunden: I.	II.
CuO = 35.92 %	35.71	35.74
P_2O_5 = 64.08	63.93	63.97
100.00 %	99.64	99.71

Weder Fleitmann[1] noch Glatzel gelang es, das Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Fleitmann sagt: „Das Salz widersteht mit der gröfsten Hartnäckigkeit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Ist das Salz rein, so bringt tagelanges Digerieren mit Schwefelwasserstoff nicht die geringste Schwärzung hervor.“ Er glaubt sogar, in diesem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff einen charakteristischen Unterschied von dem gleichfalls durch Erhitzen von Phosphorsäure mit Kupferoxyd entstehenden Kupferpyrophosphat zu finden. Ein von mir in dieser Richtung angestellter Versuch zeigte, dafs das Kupfersalz bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff oberflächlich angegriffen wurde. Doch geschieht dies nur, wenn sich das Salz in staubfeinem Zustande befindet und die Einwirkung eine möglichst intensive ist. Um diese Bedingungen zu erfüllen, ordnete ich folgenden Versuch an:

In einem durch einen Gummistopfen gut verschliefsbaren, geräumigen Zylinder befindet sich eine Schwefelwasserstofflösung, welche bei 0° C. gesättigt war.[2] Der Gummistopfen besitzt vier Durchbohrungen. In der mittleren Durchbohrung befindet sich ein Wittscher Zentrifugalrührer,[3] der durch einen Elektromotor angetrieben wird. Die Zahl seiner Umdrehungen beträgt pro Minute ca. 3000. In zwei sich gegenüberstehenden Öffnungen sind Gaseinleitungsröhren, durch welche ein kontinuierlicher Strom von Schwefelwasserstoff zugeleitet wird, angebracht. In der vierten Öffnung befindet sich ein kugelförmiges Trichterrohr, welches durch einen Gummistopfen verschliefsbar ist. Durch dieses wurden 25 g Kupfersalz in kleinen Portionen allmählich der Schwefelwasserstofflösung zugesetzt. Das Schwefelwasserstoffgas wurde zur Reinigung durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und durch mehrere mit Watte beschickte Glastürme geleitet. Nach zehnstündigem Digerieren war noch keine vollkommene Umsetzung eingetreten; dies konnte deutlich daran erkannt werden, dafs sich das gebildete Kupfersulfid selbst nach längerem Stehen nicht absetzte. Die Digestion wurde daher fortgesetzt, bis nach 16 Stunden eine vollkommene Umsetzung erreicht war. Die über dem Kupfersulfid befindliche, durch ausgeschiedenen Schwefel etwas getrübte Flüssigkeit reagierte stark

---

[1] *Pogg. Ann.* **78**, 241.

[2] Nach Carius beträgt der Absorptionskoeffizient des Schwefelwasserstoffs für Wasser von 0° 4.3706. (*Lieb. Ann.* **94**, 140.)

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1893**, 1696.

sauer. Um die Lösung von überschüssigem Schwefelwasserstoff zu befreien, wurde so lange Kohlensäure in dieselbe eingeleitet, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden war, und weder durch Bleiacetat noch in einer mit Alkali versetzten Probe durch Nitroprussidnatrium eine Spur davon nachgewiesen werden konnte. Die Lösung liefs sich selbst durch wiederholtes Filtrieren durch ein Barytfilter nicht von dem feinverteilten Schwefel befreien; erst durch Durchsaugen durch ein Pukallsches Ballonfilter[1] konnte die Lösung völlig klar erhalten werden. Um die Säure zu identifizieren, wurde ein Teil der Lösung mit Phenolphtalein versetzt und mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach drei Wochen hatte sich ein Salz in spiefsförmigen Krystallen, die aber wenig deutlich und meist zu Krusten vereinigt waren, abgeschieden. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, getrocknet und analysiert.

Zur Analyse wurde in der wässerigen Lösung des Salzes die Metaphosphorsäure durch Eindampfen mit Salzsäure in Orthophosphorsäure übergeführt. Weber[2] hat gezeigt, dafs die vollständige Umwandlung der Metaphosphorsäure, wie sie für die quantitative Bestimmung unerläfslich ist, nicht so leicht erfolge. Ein wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure ist daher unbedingt erforderlich. Zu der auf diese Weise in Orthophosphat übergeführten Lösung wird eine heifs gesättigte Lösung von Barythydrat im Überschufs bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt. Dadurch fällt die gesamte Phosphorsäure als phosphorsaurer Baryt aus. Der phosphorsaure Baryt wird abfiltriert, in verdünnter Salzsäure gelöst und das Baryum mit Schwefelsäure in der Siedehitze gefällt; das Filtrat hiervon wird ammoniakalisch gemacht, die Phosphorsäure mit Magnesiagemisch gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Der Wert für $Mg_2P_2O_7$ wird leicht zu hoch gefunden, da die Fällung durch Magnesiagemisch bei Gegenwart von Schwefelsäure geringe Mengen von Magnesiumsulfat enthalten kann. Um daher genaue Resultate zu erhalten, empfiehlt es sich, stets den Magnesianiederschlag nach dem Auswaschen mit Ammoniakwasser vorsichtig auf dem Filter in Salzsäure wieder zu lösen und nochmals mit Magnesiagemisch zu fällen. Im Filtrat von dem phosphorsauren Baryt, welches aufser

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1893**, 1159.

[2] *Pogg. Ann.* **73**, 137.

Natrium noch die zum Fällen zugesetzte, überschüssige Menge von Barythydrat enthält, wird das Baryum mit Schwefelsäure in der Siedehitze gefällt, das Filtrat vom Baryumsulfat eingedampft, dann der Rückstand auf dem Finkenerturm vorsichtig und zuletzt stark geglüht, bis die überschüssige Schwefelsäure vollständig vertrieben ist, und das erhaltene Natriumsulfat gewogen. Dieses Verfahren zur Trennung von Natrium und Metaphosphorsäure und zur gleichzeitigen Bestimmung beider Bestandteile wurde bei allen Analysen von Alkalimetaphosphaten angewandt und ergab genaue Resultate.

I. 0.1834 g Substanz verloren nach dem Glühen 0.0280 g H_2O = 15.27 % H_2O.

0.5624 g Substanz ergaben 0.5204 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3318 g P_2O_5 = 58.99 % P_2O_5.

0.5624 g Substanz ergaben 0.3335 g Na_2SO_4 = 0.1457 g Na_2O = 25.91 % Na_2O.

II. 0.2176 g Substanz verloren nach dem Glühen 0.0330 g H_2O = 15.16 % H_2O.

0.4816 g Substanz ergaben 0.4459 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2843 g P_2O_5 = 59.04 % P_2O_5.

0.4816 g Substanz ergaben 0.2862 g Na_2SO_4 = 0.1250 g Na_2O = 25.95 % Na_2O.

Berechnet für $(Na_2P_2O_6)_n.2\,n\,H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H_2O	= 15.01 %	15.27	15.16
P_2O_5	= 59.13	58.99	59.04
Na_2O	= 25.86	25.91	25.95
	100.00 %	100.17	100.15

Baryumsalz.

Alle meine Versuche, das Baryumsalz nach dem Vorschlage von GLATZEL durch Zusammenschmelzen von Chlorbaryum und Phosphorsäure rein darzustellen, scheiterten daran, dafs es nicht gelang, das Salz chlorfrei zu erhalten. Trotz sorgfältigsten Auswaschens liefs sich in mehreren Präparaten stets Chlor nachweisen, die Analysenzahlen zeigten ebenfalls einen zu hohen Wert für Baryum und einen zu niedrigen für Phosphorsäure an. Bei meinen weiteren Versuchen wandte ich statt des Chlorbaryums Baryumkarbonat an.

Fügt man Baryumkarbonat zu einer Lösung von Phosphorsäure, so entweicht der gröfste Teil der Kohlensäure bereits in der Kälte, der Rest geht sehr leicht vollkommen auf dem Wasserbade fort. Das saure Baryumorthophosphat scheidet sich sodann bei völligem Eindampfen in schönen Krystallen aus. Das Erhitzen auf dem Sandbade wird dann in der beim Kupfersalz beschriebenen Art und Weise vorgenommen. Das gut ausgewaschene Salz besitzt eine mikrokrystalline Struktur und ist, wie aus den folgenden Analysen ersichtlich, vollkommen rein.

Zur Analyse wurde das Salz mit Natriumkaliumkarbonat aufgeschlossen. Die Schmelze wurde mit Wasser aufgenommen und vorsichtig mit verdünnter Salzsäure im Überschufs versetzt. Aus dieser Lösung wurde das Baryum als Sulfat abgeschieden und die Phosphorsäure in der beim Natriumsalz angegebenen Weise bestimmt.

Ebenso wie das Kupfersalz konnte auch das Baryumsalz im Exsikkator nicht völlig von mechanisch anhaftender Feuchtigkeit befreit werden, so dafs vor jeder Analyse eine Feuchtigkeitsbestimmung gemacht werden mufste.

I. 0.4978 g Substanz verloren nach dem Glühen 0.0011 g H_2O = 0.22 % H_2O.

0.4967 g Substanz ergaben 0.3913 g $BaSO_4$ = 0.2572 g BaO = 51.78 % BaO.

0.4967 g Substanz ergaben 0.3755 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2394 g P_2O_5 = 48.20 % P_2O_5.

II. 0.7100 g Substanz verloren nach dem Glühen 0.0015 g H_2O = 0.21 % H_2O.

0.7085 g Substanz ergaben 0.5588 g $BaSO_4$ = 0.3673 g BaO = 51.84 % BaO.

0.7085 g Substanz ergaben 0.5355 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3414 g P_2O_5 = 48.18 % P_2O_5.

Berechnet für $(BaP_2O_6)_n$:		Gefunden: I.	II.
BaO	= 51.93 %	51.78	51.84
P_2O_5	= 48.07	48.20	48.18
	100.00 %	99.98	100.02

Fleitmann war es nicht gelungen, die in diesem Salze wie überhaupt in den Salzen der Erdalkalimetalle enthaltene Säure-

modifikation zu identifizieren. Glatzel erhielt nach tagelangem Digerieren des Baryumsalzes mit Alkalikarbonat einfache lösliche Verbindungen, die mit den aus dem Kupfersalz durch Umsetzung hergestellten Salzen identisch waren.

Da mir die Herstellung der freien Säure aus dem Kupfersalz gelungen war, lag es nahe, einen analogen Versuch mit dem Baryumsalz anzustellen, um auf diese Weise die in dem Salz enthaltene Säuremodifikation kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke liefs ich zu 20 g des äufserst fein gepulverten und in Wasser suspendierten Salzes 25 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1.165 = 22.63 %) entsprechend der berechneten Menge von 24.96 ccm aus einem Tropftrichter ganz allmählich zufliefsen, während mittels Rührers sehr intensiv digeriert wurde. Die Umsetzung erfolgte äufserst langsam. Nach zehntägigem Digerieren war sie noch nicht beendet. Das gebildete Baryumsulfat setzte sich erst nach sehr langem Stehen völlig ab. Die überstehende Flüssigkeit hatte noch eine geringe Schwefelsäurereaktion. Die mit Natronlauge neutralisierte Lösung zeigte, dafs durch die Einwirkung der Schwefelsäure eine teilweise, wenn auch geringe Umwandlung der Metaphosphorsäure in Pyro- bezw. Orthophosphorsäure stattgefunden hatte. Den Beweis hierfür gaben folgende Reaktionen:

Silbernitrat erzeugte in der Lösung einen schwach gelblich gefärbten Niederschlag, welcher die Gegenwart von Orthophosphorsäure anzeigt.

Magnesiagemisch rief einen geringen Niederschlag hervor, der auf das Vorhandensein von Orthophosphorsäure hindeutet.

Mit Zinkacetat entstand ein in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, der für Pyrophosphate[1] charakteristisch ist.

Mit Luteokobaltchlorid[2] entstand sofort ein aus feinen, glänzenden, rötlichgelben Nädelchen bestehender Niederschlag, der ebenfalls die Gegenwart von Pyrophosphat bestätigt.

Mit Eiweifs gab ein Tropfen der Lösung auf Zusatz von Essigsäure eine starke Koagulation, ein Beweis dafür, dafs die Lösung zum gröfsten Teil aus Metaphosphat bestand.

Wenn es durch die Umsetzung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure auch nicht gelang, die freie Säure rein darzustellen, so konnte doch aus der mit Natronlauge neutralisierten Lösung das

---

[1] Vergl. v. Knorre, *Zeitschr. angew. Chem.* **1892**, 639.

[2] Vergl. C. D. Braun, *Zeitschr. analyt. Chem.* **3** (1864), 468.

Natriumsalz durch fraktionierte Krystallisation gewonnen werden, das durch seine Krystallform, seine Reaktionen sowie die Analyse mit dem aus dem Kupfersalz hergestellten Natriumsalz identifiziert wurde. Das Baryumsalz enthält also die Metaphosphorsäure in derselben Modifikation wie das Kupfersalz.

0.1986 g Natriumsalz verloren nach dem Glühen 0.0303 g H_2O = 15.26% H_2O (berechnet: 15.01% H_2O).

Aluminiumsalz.

Fleitmann war, wie bereits oben erwähnt, der Ansicht, dafs die Bildung der von ihm als Dimetaphosphate bezeichneten Salze an die Gegenwart der Basen Kupfer, Mangan und Zink gebunden sei; Glatzel erweiterte diese Zahl durch Herstellung einer Reihe von Erdalkali- sowie einiger anderer Metallsalze. Das Verhalten der Tonerde beim Erhitzen mit Phosphorsäure ist von ihm nicht untersucht worden.

Fügt man Aluminiumhydrat zu einer Phosphorsäurelösung — unter Einhaltung der beim Kupfersalz beschriebenen Bedingungen — allmählich hinzu und erhitzt die Masse zunächst auf dem Wasserbade, so entsteht nach völligem Eindampfen ein krystallinischer Brei. Auf dem Sandbade einer langsam gesteigerten Temperatur unterworfen, wird die Masse dünnflüssig, bei ca. 400° C. tritt ein nochmaliges Schmelzen zu einer zähen, leimartigen Masse ein, welche dann wiederum erstarrt, während die überschüssige Phosphorsäure als Metaphosphorsäure verdampft.

Das sorgfältig ausgewaschene Salz zeigte unter dem Mikroskope kleine, tetraëderförmige Kryställchen. Um die Modifikation der in ihm enthaltenen Säure zu ermitteln, war es notwendig, ein geeignetes Mittel zur Umsetzung zu finden.

Versuch I.

Umsetzung mit Ammoniak.

20 g des Salzes wurden in kleinen Portionen zu 44 ccm (berechnete Menge 43.8 ccm) Ammoniak (spez. Gew. 0.926) zugefügt. Die Flüssigkeit wurde 15 Stunden lang intensiv digeriert, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden war. Sofort nach Beginn des Versuches trat eine erhebliche Abkühlung ein. Die überstehende Flüssigkeit blieb infolge der Auflösung des Aluminiumsalzes durch Ammoniak und der gleichzeitigen Abscheidung von

Aluminiumhydrat trotz mehrtägigen Stehens trübe. Erst durch wiederholtes Schütteln mit fein verteilter Papierfaser konnte ein klares Filtrat erhalten werden.

In dieser Lösung wurde zunächst geprüft, ob durch Ammoniak eine Umwandlung der Metaphosphorsäure eingetreten war. Bevor jedoch zu diesem Zweck Magnesiagemisch zugesetzt wurde, wurde ein Teil der Lösung mit zitronensaurem Natron versetzt, um die Ausfällung der Tonerde zu verhindern. Magnesiagemisch erzeugte in der so vorbereiteten Lösung einen geringen weifsen Niederschlag.

Eine zweite Probe wurde mit Essigsäure versetzt, der entstehende Niederschlag von Tonerdehydrat abfiltriert; das Filtrat gab auf Zusatz von Zinkacetat einen flockigen, weifsen Niederschlag, der auf die Anwesenheit von Pyrophosphat hindeutet.

Zu einer weiteren Probe, die unter Zusatz von Methylorange mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert war, wurde Silbernitrat zugefügt: es entstand eine rein weifse Fällung, welche ebenfalls die Gegenwart von Pyrophosphat bestätigt.

Eiweifs gab in der mit Essigsäure versetzten und filtrierten Lösung sofort eine starke Koagulation.

Durch Digestion mit Ammoniak gelingt es also nicht, eine vollkommene Umsetzung des Aluminiumsalzes zu erreichen, ohne dafs die Modifikation der Säure eine teilweise Umwandlung erleidet.

Versuch II.

Umsetzung mit Natriumbikarbonat.

Zu diesem Versuche wurde Natriumbikarbonat deshalb gewählt, weil Tonerdehydrat bedeutend schwerer löslich in Bikarbonat als in Karbonat ist und es vielleicht auf diese Weise möglich wäre, ein vollkommen tonerdefreies Phosphat zu erhalten.

Zu 19 g Natriumbikarbonat, das in 190 Teilen Wasser gelöst war, wurden 20 g Aluminiumsalz allmählich hinzugefügt. Nachdem das Salz 97 Stunden lang auf das intensivste mit der Bikarbonatlösung digeriert worden war, war allerdings erst eine teilweise Umsetzung eingetreten; doch wurde der Versuch unterbrochen, da sich in einer Probe feststellen liefs, dafs bereits ein Teil des gebildeten Metaphosphats in Pyrophosphat übergegangen war, und eine weitere Umwandlung möglichst vermieden werden sollte. In der durch die Umsetzung erhaltenen Flüssigkeit befand sich Ton-

erdehydrat suspendiert, welches äufserst schwierig klar abfiltriert werden konnte. Weder durch mehrfache, gehärtete Filter, noch durch Schütteln mit fein verteilter Papierfaser gelang es, ein klares Filtrat zu bekommen. Schliefslich konnte es, wenn auch äufserst langsam, durch eine Pukallsche Zelle klar erhalten werden. Da sich in der stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit noch ein grofser Überschufs von unzersetztem Natriumbikarbonat befand, so mufste dieser zunächst entfernt werden. Ein Versuch zeigte, dafs sich das Bikarbonat durch Fällung mit einem Baryumsalze nicht entfernen liefs, da auf Zusatz von einer Spur Chlorbaryum zu der Lösung zuerst Baryumphosphat ausfiel. Die Kohlensäure mufste daher durch eine Säure aus der Lösung entfernt werden. Zunächst wurde zu diesem Zweck der Gehalt der Flüssigkeit an Karbonat ermittelt. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil der Lösung in einem Mefskolben zu 100 ccm bis zur Marke aufgefüllt und ein Teil derselben mit $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure titriert:

10 ccm Lösung verbrauchten 38.8 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4.

Diese Bestimmung konnte nur einen ungefähren Anhaltspunkt für den Kohlensäuregehalt der Lösung geben, da bei der während dieses Versuches herrschenden hohen Lufttemperatur (25° C.) voraussichtlich eine teilweise Zersetzung des Bikarbonats in Karbonat bezw. Sesquikarbonat stattgefunden hatte. Um nun bei der Entfernung der Kohlensäure gleichzeitig ein Alkalisalz zu erhalten, das sich durch seine Löslichkeit in Alkohol von dem Metaphosphat trennen liefs, wurde verdünnte Salpetersäure angewandt: Natriumnitrat ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, während das Metaphosphat durch Alkohol gefällt werden kann.

Zu 50 ccm der mit Methylorange versetzten Lösung wurde tropfenweise so lange verdünnte Salpetersäure zugefügt, bis eben noch eine Gelbfärbung bestehen blieb. Aus dieser Lösung fiel auf Zusatz von Alkohol eine zähe, glasige Masse aus, die in Wasser gelöst und der Verdunstung überlassen, wiederum einen ähnlichen Körper gab, der aber von kleinen Kryställchen durchsetzt war. Wir haben hier zweifellos ein Gemenge verschiedener Metaphosphate vor uns, deren Trennung aber nicht gelang.

Aufser den bei diesen beiden Versuchen angewandten Umsetzungsmitteln dürfte kaum ein anderes in Betracht kommen. Wir sind also nicht in der Lage, die Modifikation der Säure in dieser Tonerdeverbindung festzustellen, wiewohl die Bildungsweise und die

krystallinische Beschaffenheit des Salzes vollkommen analog der des Kupfersalzes ist, andererseits das durch Umsetzung entstandene glasige Natriumsalz auf ein Hexametaphosphat hindeutet.

Bleisalz.

Fleitmann sagt: „Das Verhalten des Bleioxyds beim Abdampfen und Erhitzen mit einem Überschufs von Phosphorsäure ist sehr verschieden von dem der übrigen Basen. Ehe man sicher sein kann, dafs das sich ausscheidende Salz wirklich die Verbindung einer Metaphosphorsäuremodifikation ist, löst sich dasselbe in der überschüssigen Phosphorsäure bereits vollkommen wieder auf.“ Die bei der Umsetzung mit Schwefelalkalien erhaltenen Salze sind nach ihm Verbindungen einer neuen Säure, die er Tetrametaphosphorsäure nennt. Die löslichen Salze bezeichnet er als zähe, elastische, unkrystallisierbare Verbindungen. Glatzel erhielt im Gegensatz zu Fleitmann aus dem Bleisalz durch Umsetzung wasserlösliche, krystallisierte, einfache und Doppelsalze; durch letztere begründet er die Vierwertigkeit der in ihnen enthaltenen Säure.

Das Verhalten von Bleisalzlösungen beim Eindampfen mit Phosphorsäure wurde von mir eingehend untersucht und bin ich hierbei zu wesentlich anderen Ergebnissen als die beiden genannten Autoren gekommen.

Dampft man eine Bleisalzlösung mit überschüssiger Phosphorsäure (nicht mehr als 5% der berechneten Menge) ein und erhitzt dann ganz allmählich auf dem Sandbade, läfst aber die Temperatur 400° C. nicht übersteigen, so resultiert ein Salz, welches bei der Umsetzung mit Schwefelalkalien stets dieselben wasserlöslichen, krystallisierten Salze liefert, wie man sie aus dem Kupfersalze erhält.

Steigert man aber die Temperatur über 400° C. und erhitzt die Masse, bis ein völlig klarer Schmelzfluſs entsteht, läfst diesen dann ganz allmählich erkalten, so erhält man durch Umsetzung mit Schwefelalkalien unkrystallisierte, zähe, elastische Verbindungen, die in ihren Eigenschaften mit den Fleitmannschen Tetrametaphosphaten identisch sind.

Je nach dem Grade der Erhitzung liefert uns demnach Bleioxyd beim Eindampfen mit Phosphorsäure zwei voneinander gänzlich verschiedene Modifikationen der Metaphosphorsäure.

Über die zweite Modifikation wird weiter unten ausführlich berichtet werden.

Zur Herstellung des Bleisalzes der ersten Modifikation bedient man sich zweckmäfsig einer Lösung von Bleinitrat, welche man in die Phosphorsäure in dem angegebenen Verhältnis unter Umrühren allmählich einfliefsen läfst. Das Erhitzen auf dem Sandbade darf, wie bereits oben gesagt, die Temperatur von 400° C. keinesfalls übersteigen. Das Salz besteht aus kleinen, glänzenden Nadeln. Es läfst sich im Gegensatz zu den bisher beschriebenen unlöslichen Metaphosphaten leicht zerkleinern und zu einem Pulver zerreiben und verhältnismäfsig schnell vollständig auswaschen. Es ist nicht so unlöslich in Wasser, wie die Salze des Kupfers, Baryums und Aluminiums; in den Waschwässern läfst sich stets deutlich ein Gehalt an Blei nachweisen. Durch Kochen mit Säuren wird es bedeutend leichter als die übrigen Salze angegriffen. Durch Behandlung mit Schwefelalkalien wird es in der Kälte mit der gröfsten Leichtigkeit zersetzt.

An den durch Umsetzung aus dem Bleisalz erhaltenen löslichen Salzen wird weiter unten gezeigt werden, dafs die in ihm enthaltene Säuremodifikation identisch mit der von Fleitmann bezeichneten Dimetaphosphorsäure ist.

Durch Umsetzung aus den unlöslichen Salzen erhaltene lösliche Salze.

Aus den unlöslichen Dimetaphosphaten Fleitmanns werden durch Digerieren mit Schwefelalkalien und Abfiltrieren des unlöslichen Schwefelmetalles lösliche Alkalisalze hergestellt. Sämtliche im folgenden beschriebenen Alkalisalze wurden zunächst, um die von Fleitmann gegebenen Bedingungen genau einzuhalten, aus dem Kupfersalze hergestellt.

Durch die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens, sowie der Überführungszahlen der löslichen Salze wird ein Schlufs auf die Konstitution gezogen werden.

Natriumsalz.

Nach Fleitmann erleidet das Kupfersalz durch Behandlung mit Schwefelnatriumlösung in der Kälte keine merkliche Zersetzung. Zur Herstellung des Natriumsalzes setzte er dem Kupfersalz eine überschüssige Lösung von Natriumsulfid unter gleichzeitiger Erwärmung auf eine Temperatur, die den Siedepunkt noch nicht er-

reicht, zu. Verfährt man auf diese Weise, so kommt es leicht vor, dafs das gebildete Kupfersulfid sich mit noch unzersetztem Kupfersalz zusammenballt. Nach meinen Erfahrungen scheint es weit zweckmäfsiger zu sein, keinen Überschufs an Schwefelnatrium zu verwenden, da sich letzteres später schwer aus der Lösung entfernen läfst, sondern zu einer berechneten Menge einer Natriumsulfidlösung das Kupfersalz in ganz kleinen Portionen zuzusetzen, so dafs auf diese Art und Weise bis zum Ende der Umsetzung stets ein Überschufs von Schwefelnatrium vorhanden ist. Die Konzentration der Natriumsulfidlösung entsprach ungefähr der Löslichkeit des Natriumsalzes:

1 ccm der Lösung enthielt 0.0407 g Na_2S.

Wird während des Zusatzes des Kupfersalzes die Flüssigkeit noch intensiv mittels eines Rührers digeriert, so läfst sich auch ohne Erwärmung eine vollkommene Zersetzung des Salzes bewirken. Unbedingt notwendig hierfür ist aber noch, dafs sich das Kupfersalz in staubfeinem Zustande befindet. Nach beendeter Umsetzung setzt sich das gebildete Kupfersulfid nach kurzer Zeit vollständig ab, was bei dem Fleitmannschen Verfahren nicht so glatt von statten geht. Die überstehende klare Flüssigkeit wird wegen der leichten Oxydierbarkeit des Kupfersulfids zweckmäfsig nicht durch Filtration, sondern mittels Hebers vom Schwefelkupfer getrennt.

Die Lösung gibt beim freiwilligen Verdunsten dieselben Krystalle, welche bereits oben durch Neutralisation der aus dem Kupfersalze dargestellten freien Säure erhalten und beschrieben wurden. In albsolutem Alkohol ist das Salz so gut wie unlöslich und läfst sich daher durch diesen bequem in Form eines krystallinen Pulvers abscheiden, indem man der Salzlösung ein ungefähr gleiches Volumen Alkohol hinzufügt. Enthielt das zur Herstellung des Natriumsalzes angewandte Kupfersalz noch Spuren von Pyrophosphat, so läfst sich das Natriumsalz aus der erhaltenen Lösung mittels Alkohol durch fraktionierte Fällung völlig rein herstellen, da Natriumpyrophosphat in Alkohol leichter löslich ist.

Das Salz verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser, schmilzt bei Rotglühhitze zu einem klaren Glase, wird aber nicht, wie Glatzel sagt, bereits beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure unter Abgabe von Wasser undurchsichtig. Dies ist nur dann der Fall, wenn das Salz durch Natriumpyrophosphat, das im Exsikkator sehr leicht sein Wasser verliert, verunreinigt ist. Auch

über Phosphorpentoxyd bleibt der Wassergehalt des reinen Salzes unverändert.

Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt, wie sie oben bei dem aus der freien Säure hergestellten Natriumsalze ausführlich beschrieben ist.

I. 0.5006 g Substanz verloren beim Glühen 0.0756 g H_2O = 15.11 % H_2O.

0.5006 g Substanz ergaben 0.4635 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2955 g P_2O_5 = 59.02 % P_2O_5.

0.5006 g Substanz ergaben 0.2974 g Na_2SO_4 = 0.1299 g Na_2O = 25.94 % Na_2O.

II. 0.8130 g Substanz verloren beim Glühen 0.1226 g H_2O = 15.08 % H_2O.

0.8130 g Substanz ergaben 0.7530 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.4801 g P_2O_5 = 59.05 % P_2O_5.

0.8130 g Substanz ergaben 0.4821 g Na_2SO_4 = 0.2106 g Na_2O = 25.90 % Na_2O.

Berechnet für $(Na_2P_2O_6)_n.2\,n\,H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H_2O	= 15.01 %	15.11	15.08
P_2O_5	= 59.13	59.02	59.05
Na_2O	= 25.86	25.94	25.90
	100.00 %	100.07	100.03

Diese Werte zeigen gute Übereinstimmung mit denen, die bei dem aus der freien Säure hergestellten Natriumsalze gefunden wurden, ein Beweis dafür, dafs durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Kupfersalz keine Veränderung der Modifikation der Säure stattgefunden hat.

Zur Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit des Natriumsalzes wurde das Äquivalentgewicht 3.7522 g in einem Liter Wasser gelöst und in einem geaichten Mefskolben bei 15° C. bis zur Marke aufgefüllt. Die Bestimmung der Leitfähigkeiten erfolgte nach der Methode von F. Kohlrausch mit der Wheatstoneschen Brücke und dem Telephon. Als Widerstandsgefäfs wurde das von Arrhenius beschriebene benützt; die Entfernung der Elektroden betrug etwa 10 mm. Die Kapazität des Widerstandsgefäfses wurde in geeigneten Zeitintervallen mit einer wiederholt erneuerten, genau eingewogenen

$^1/_{50}$-Normal-Chlorkaliumlösung bestimmt, deren äquivalente Leitfähigkeit bei 25° nach KOHLRAUSCH = 129.7 in reziproken Quecksilbereinheiten beträgt. Die Kapazität erwies sich innerhalb der Fehlergrenzen dauernd konstant; sie wurde gefunden c = 0.1287. Da das destillierte Wasser des Laboratoriums nicht ohne Einfluſs auf die Leitfähigkeit der darin gelösten Substanz, besonders bei den gröſseren Verdünnungen ist, so wurde die spezifische Leitfähigkeit des Wassers bei jeder Versuchsreihe neu bestimmt. Die durch das Leitvermögen des Wassers bedingte Korrektion wurde in der von ARRHENIUS[1] angegebenen Weise angebracht. Um die wirkliche Leitfähigkeit zu erhalten, muſs man von der gefundenen Leitfähigkeit noch das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit des Wassers und dem Molekularvolumen der betreffenden Lösung abziehen.

Durch einen Thermostaten wurde die Temperatur der zu untersuchenden Salzlösungen auf 25° C. erhalten.

Das Widerstandsgefäſs sowie alle Gefäſse, welche zu Salzlösungen, deren Leitfähigkeit ermittelt werden sollte, benutzt wurden, wurden vor dem jedesmaligen Gebrauch nach dem Vorschlage von ABEGG durch Behandeln mit Wasserdampf gereinigt. Auf einen Kolben, in welchem Wasser siedet, ist zunächst ein Trichter gesetzt, in dessen Hals mittels Kork eine Glasröhre befestigt ist. Auf diese kommen mit der Öffnung nach unten die zu behandelnden Glasgefäſse; das verdichtete Wasser flieſst in den Trichter; hat sich zu viel dort angesammelt, so läſst man es durch Lüften des Stopfens in die Flasche laufen.

Um eine gewisse Korrektion der Richtigkeit der vorgenommenen Verdünnungen einzuführen, wurde stets so verfahren, daſs aus der $n/32$-Lösung die zwei folgenden Verdünnungen direkt dargestellt wurden, aus diesen aber abwechselnd nur jede zweite folgende Verdünnung, z. B. aus $n/64$ die Lösung $n/256$, daraus wieder $n/1024$, aus $n/128$ dagegen $n/512$ u. s. w.

In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet v die Verdünnung in Litern bezogen auf ein Grammäquivalent des Salzes, λ_1 den für das durch zweimalige Fällung aus Alkohol hergestellte Natriumsalz erhaltenen Wert des äquivalenten Leitvermögens, λ_2 den Wert für das durch freiwilliges Verdunsten erhaltene Salz[2]; λ bezeichnet den

[1] BIHANG SVENSKA, Vet.-Akad. Handl. 8 (1884), Nr. 13.

[2] Da dieses Präparat durch ganz langsames Verdunsten der Natriumsalzlösung erhalten wurde, der Wert λ_2 mit dem von λ_1 gut übereinstimmt, ist ersichtlich, daſs sich die wässerige Lösung des Salzes nicht verändert hat.

Mittelwert. Jeder einzelne Wert ist das Mittel aus mehreren, hintereinander gemachten Beobachtungen.

Δ gibt die Differenz zwischen den λ_{32} und λ_{1024}; die letzte Rubrik $10^2 \cdot \frac{\Delta l}{l}$ bringt die Zunahmequotienten der Leitfähigkeiten von Verdünnung zu Verdünnung; sie werden erhalten, indem man die Differenz der λ von je zwei aufeinanderfolgenden Verdünnungen durch die λ der konzentrierten Lösung dividiert, wobei zur gröfseren Bequemlichkeit die Quotienten mit 10^2 multipliziert werden.

v	λ_1	λ_2	λ	$10^2 \cdot \frac{\Delta l}{l}$
32	85.3	86	85.6	
64	95.6	95.8	95.7	11.8
128	104.2	104.8	104.5	9.2
256	113.4	113.8	113.6	8.71
512	120.4	120.8	120.6	6.16
1024	125.8	126.6	126.2	4.64

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 126.2 - 85.6 = 40.6.$$

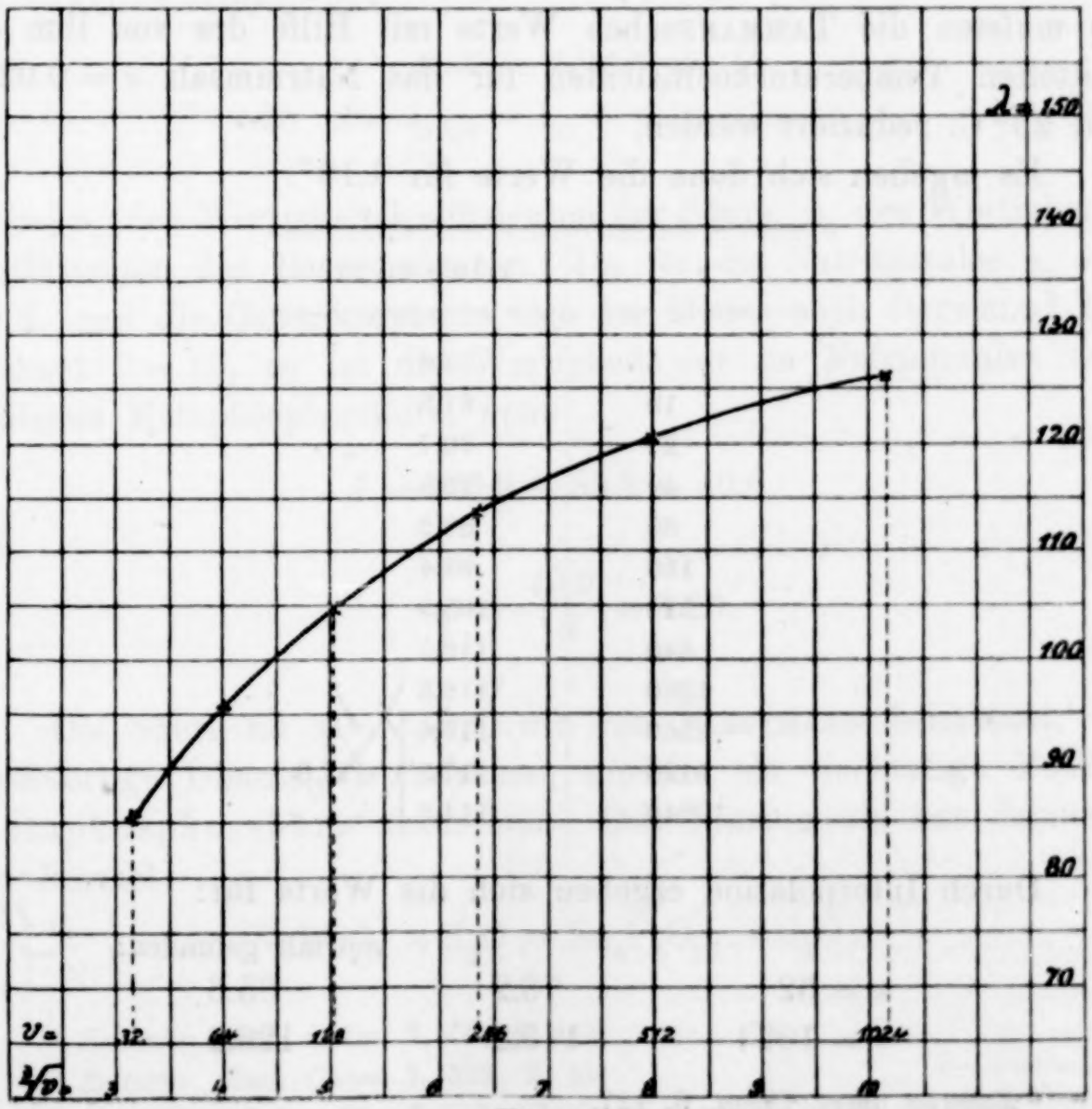


Fig. 1.

Tammann[1] erhielt für die Leitfähigkeit des Natriumsalzes folgende Werte:

v	$\lambda \cdot 10^8$; $t = 20.0^0$	
5	486	
10	559	
20	638	
40	724	
80	806	
160	888	
320	956	
640	1025	
1280	1050	
2560	1071	
5120	1061	1056
10240	1037	

Da er die Äquivalentleitfähigkeiten $\lambda \times 10^8$ bei 20^0 C. angibt, während meine Messungen von $\lambda \times 10^7$ bei 25^0 C. ausgeführt sind, so mufsten die Tammannschen Werte mit Hilfe des von ihm ermittelten Temperaturkoëffizienten für das Natriumsalz $c = 0.0215$ auf 25^0 C. reduziert werden.

Es ergeben sich dann die Werte für $\lambda.10^7$:

v	$\lambda \cdot 10^7$; $t = 25^0$	
5	53.8	
10	61.9	
20	70.7	
40	79.9	
80	89.3	
160	98.4	
320	105.9	
640	113.5	
1280	116.3	
2560	118.6	
5120	117.5	117.0
10240	114.9	

Durch Interpolation ergeben sich die Werte für:

		von mir gefunden:
$v = 32$	76.2	85.6
$v = 1024$	115.2	126.2

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 127.

Mit Hilfe der erhaltenen Werte für das elektrische Leitvermögen des Natriumsalzes läfst sich eine Entscheidung über die Wertigkeit der in ihm enthaltenen Säure durch die Ostwald-Waldensche Valenzregel treffen.

Ostwald[1] und Walden[2] haben an einem reichlichen Material eine rein empirische Gesetzmäfsigkeit ermittelt, welche man durch folgendes Gesetz ausdrücken kann:

$$\frac{d\mu}{dv} = n_1 \cdot n_2 \cdot C_v .$$

In dieser Formel bezeichnet n_1 die Wertigkeit des Anions, n_2 die Wertigkeit des Kations und C_v eine Konstante, die sich experimentell für die meisten Salze ermitteln läfst und nur noch eine Funktion der Verdünnung v ist; μ bedeutet hier stets die Äquivalentleitfähigkeit. Für alle stark dissoziierten Salze kann man die obere Gleichung bei einer gegebenen Verdünnung v in der Nähe des Grenzwertes schreiben:

$$\mu\infty - \mu_v = n_1 \cdot n_2 \cdot C_v$$
$$\text{oder } \Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = n_1 \cdot n_2 \cdot C_v ,$$

wobei n_1 den Wertigkeitskoëffizienten der Säure, n_2 den Wertigkeitskoëffizienten der Base bedeuten. Da für die Natriumsalze $n_2 = 1$ wird, und die Grundkonstante sich im Mittel nach Ostweld[3] berechnet $C = 10$, so ist die Wertigkeit der im Natriumsalze enthaltenen Metaphosphorsäure, wenn

$$\Delta = 126.2 - 85.6 = 40.6$$

ist,

$$n_1 = \frac{40.6}{10} = 4.06.$$

Die Säure ist also nicht, wie von Fleitmann behauptet, als zweiwertige Dimetaphosphorsäure, sondern als vierwertige Tetrametaphosphorsäure anzusehen. Das Natriumsalz hat demnach die Formel:

$$(NaPO_3)_4 . 4H_2O = Na_4P_4O_{12} . 4H_2O .$$

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **1**, 75; **2**, 843.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **1**, 529; **2**, 49.
[3] Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen (1902), S. 424.

Überführungszahlen des Natriumsalzes.

Die ersten Versuche über die Elektrolyse von metaphosphorsaurem Natrium rühren von DANIELL und MILLER[1] her. Sie benutzten für ihre meist rein qualitativen Untersuchungen einen einfachen Apparat, bei welchem die Diffusion der Lösungen nicht vermieden war, weshalb auch die mit ihm erhaltenen Resultate unrichtig ausgefallen sind. Das Ergebnis ihrer Elektrolyse lautet: „Metaphosphorsaures Natron (PO.OONa) gab an der Anode Metaphosphorsäure, welche mit salpetersaurem Silberoxyd ein weifses Gerinnsel erzeugte."

Die ersten genauen Versuche betreffend die Überführungszahl von trimetaphosphorsaurem Natrium rühren von HITTORFF[2] her. Er benutzte dazu den Apparat, mit welchem er die Überführungszahlen von den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden bestimmte. Derselbe eignet sich für jedes Salz, dessen Anion mit einem das Lösungsmittel nicht zersetzendem Metalle eine lösliche Verbindung eingeht. Als Anode verwendete er Kadmium, welches sich nach der Elektrolyse als phosphorsaures Kadmiumoxyd in Lösung befand. HITTORFF fand bei einer Lösung von $Na_3(PO_3)_3.6H_2O$, welche auf ein Teil Salz 10.58 Teile H_2O enthielt, auf Grund seiner Analysen[3] als Überführungszahl für das

Kation	Na	0.427
Anion	PO_3	0.573.

A. WIESLER[4] hat neuerdings die Bestimmung der Überführungszahlen für Natriumtrimetaphosphat wiederholt.

Zur Bestimmung der Überführungzahlen des Natriumtetrametaphosphats (FLEITMANNS Natriumdimetaphosphat) wurde von mir zunächst der neue Überführungsapparat von H. JAHN benutzt. Der Apparat ist von JAHN ausführlich beschrieben[5] worden, weshalb hier nicht näher auf ihn eingegangen werden soll.

Als Anode diente bei meinen Versuchen ein Kadmiumstab.

---

[1] *Phil. Trans.* **1844** I, 1.

[2] *Pogg. Ann.* **106** (1859), 337.

[3] Bei allen Analysen, in welchen er die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmte, erhielt er den Gehalt an P_2O_5 nicht unbeträchtlich höher und den an Natrium niedriger, als es die Formel der benutzten Salze verlangt, wie er selbst angibt in *Pogg. Ann.* **106**, 409.

[4] l. c.

[5] *Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 673; **38** (1901), 127.

Bei dem ersten Versuche wurde der Apparat in den Hauptstrom der Batterie des elektrochemischen Laboratoriums eingeschaltet; da aber die Spannung des Hauptstromes erheblichen Schwankungen unterworfen war, so wurden bei allen ferneren Versuchen 12 Akkumulatoren, die eine Spannung von 25 Volt zeigten, als Stromquelle benutzt.

Zur genauen Kenntnis der hindurchgegangenen Strommenge war ein Poggendorffsches Silbervoltameter eingeschaltet, welches eine 20%ige Silbernitratlösung enthielt. Der Strom wurde möglichst gering genommen, um keine Erwärmung oder Mischung der verschiedenen Flüssigkeitsschichten der Lösung hervorzurufen.

Die Konzentrationsänderungen, welche der hindurchgehende Strom bewirkt, wurden durch die Analyse ermittelt. Dies geschah in der Weise, dafs der ursprünglichen, noch nicht elektrolysierten Lösung 25 ccm mit einer geaichten Mefspipette entnommen, gewogen und analysiert wurden. Am Ende des Versuches wurde der Inhalt des Anodengefäfses, nachdem er von dem oberen Teil des Apparates unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erschütterung getrennt und mit aufgesetztem Glasstöpsel gewogen worden war, quantitativ in einen geaichten $^1/_2$-Literkolben gespült und bei 15° C. zur Marke aufgefüllt.

Zur Analyse wurden 100 ccm entnommen. Um das an der Anode in Form von metaphosphorsaurem Kadmiumoxyd abgeschiedene Kadmium zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert, dann in der Hitze Schwefelwasserstoff eingeleitet und das ausgefällte Kadmiumsulfid vorsichtig abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes erwärmt, dann wiederholt mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, um die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure überzuführen, schliefslich ammoniakalisch gemacht, die gesamte Phosphorsäure mit Magnesiagemisch gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Es wurden mit dem Jahnschen Apparate drei von einander unabhängige Versuche angestellt. Sie gaben trotz sorgfältigster Analysen völlig verschiedene Resultate, welche nicht als brauchbar angesehen werden konnten. Aus diesem Grunde wird auf die Mitteilung derselben verzichtet. Die Erklärung für diese auffallende Erscheinung ist darin zu suchen, dafs sich gleich nach Beginn der Elektrolyse an der Kadmiumanode ein voluminöser, flockiger Niederschlag von Kadmiummetaphosphat bildete. In der Ausbreitung dieses suspendierten basischen Salzes, das in Form von Wolken

über der Anode lagerte, ist wohl die Fehlerquelle dieser Versuche zu suchen.

Bereits Hittorff legt immer Wert darauf, eine lösliche Anode zu verwenden. Versuche, die mit einer Zinkanode ausgeführt wurden, ergaben ebenfalls stets eine voluminöse Abscheidung eines metaphosphorsauren Zinksalzes.

Wie aus diesen negativen Resultaten hervorgeht, ist der Jahnsche Apparat zur Bestimmung der Überführungszahlen des tetrametaphosphorsauren Natriums nicht geeignet.

Zu meinen weiteren Versuchen wurde daher der von Bein[1] für Lösungen von mittlerer Konzentration angegebene Überführungsapparat verwandt.

Die Form des Gefäfses, in dem die Überführung vorgenommen wurde, ist von Bein auf Seite 24 seiner Abhandlung genau beschrieben. Mechanische Trennungsmittel für die verschiedenen Schichten der Elektrolyte während der Elektrolyse sind an dem Apparat nicht vorhanden. Die Lage der Elektroden ist horizontal; ihre Entfernung voneinander ist ziemlich beträchtlich (ca. 50 cm); als Elektrodenmaterial diente Platin.

Die beiden Hauptteile des Apparates, zwei U-förmige Gefäfse mit kugelförmigem Aufsatz, sind durch Verbindung seitlicher Ansatzröhren mit einem Mittelstück durch Gummischläuche verbunden.

Während des Versuches wurde der Apparat in einen Thermostaten gesetzt, dessen Temperatur auf 18° C. gehalten wurde. Die Gesamtmenge des durch den Apparat hindurchgegangenen Stromes wurde mittels Silbervoltameters ermittelt.

Der Versuch ging in folgender Weise vor sich: Der Glasapparat wurde gut getrocknet, die beiden U-förmigen Glasgefäfse durch kleine Gummistopfen geschlossen und auf der analytischen Wage gewogen. Dann wurden diese beiden Glasgefäfse nach Entfernung der Stopfen durch das Mittelstück untereinander verbunden und unter sorgfältiger Obacht, dafs keine Luftblasen sich innerhalb der Gefäfse ansammelten, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Nachdem dann der Strom so lange durch den Apparat gegangen war, dafs sich im Silbervoltameter über 0.2 g Silber abgeschieden hatten, wurde die Verbindung der Elektrodenlösung dadurch unterbrochen, dafs mittels eines Quetschhahnes der Gummischlauch an der Verbindungsstelle mit dem Mittelstück zusammengepreſst wurde.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1899), 23.

Da die Ausbreitung von der Anode aus langsamer stattfindet als von der Kathode, wurde die Trennung des Apparates an der der Anode zunächst liegenden Stelle vorgenommen, so dafs nachher beim Auseinandernehmen die Flüssigkeit aus dem Mittelstück zur Kathodenflüssigkeit kommt. Dann wird der zusammengedrückte Gummischlauch zuerst von dem einen Glasgefäfs vorsichtig entfernt und das Gefäfs wieder mit dem Gummistopfen, mit dem es zu Beginn gewogen war, geschlossen. Hierauf läfst man durch Lockern des Quetschhahnes alle Flüssigkeit aus dem Mittelstück in das andere Glasgefäfs laufen, entfernt das Mittelstück selbst von diesem und schliefst es auch durch den dazu gehörigen Gummistopfen. Nachdem die Gefäfse äufserlich sorgfältig abgetrocknet sind, werden sie wieder genau gewogen. Dann spült man den Inhalt jedes Gefäfses quantitativ in einen Mefskolben zu $^1/_2$ Liter und verdünnt bis zur Marke. Je 100 ccm dieser Flüssigkeit werden analysiert, und nun kann man, da die Zusammensetzung vor der Elektrolyse bekannt ist, die Einwirkung des Stromes genau feststellen.

Bei dem ersten Versuche wurde nur die Anodenlösung, bei dem zweiten die Anoden- sowie die Kathodenlösung untersucht.

Versuch I.

Konzentration der Lösung: 6.0035 g gelöst in $^1/_2$ Liter Wasser
Ausgeschiedenes Silber: 0.2626 g Ag
Entsprechend: 0.1922 g PO_3

Analyse der ursprünglichen Lösung:

1. 25 ccm = 25.1988 g ursprüngliche Lösung lieferten:
   0.2748 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1752 g P_2O_5.
2. 25 ccm = 25.2088 g ursprüngliche Lösung lieferten:
   0.2756 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1757 g P_2O_5.

Mittel aus den beiden Bestimmungen:

25 ccm = 25.1998 g ursprüngliche Lösung enthalten:
0.1755 g P_2O_5.

Aus der Einwage und Formel berechnet sich:

25 ccm entsprechen 0.1775 g P_2O_5.

Anodenlösung vor der Elektrolyse.

Die Anode wog voll 158.9628 g
„ „ „ leer 67.2996 g
Gewicht der Anodenlösung 91.6632 g

Die ursprüngliche Lösung enthält in

91.6632 g
0.6384 g P_2O_5 [1]
0.2792 g Na_2O (aus der Formel berechnet)
90.7456 g Wasser

Anodenlösung nach der Elektrolyse.

1. 100 ccm Anodenlösung enthielten:

0.2316 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1477 g P_2O_5.

2. 100 ccm Anodenlösung enthielten:

0.2308 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1472 g P_2O_5.

Mittel aus den beiden Bestimmungen:

100 ccm Anodenlösung entsprechen 0.1474 g P_2O_5
500 ccm „ „ 0.7370 g P_2O_5

91.6632 g der elektrolysierten Anodenlösung enthalten also:
0.7370 g P_2O_5
0.3223 g Na_2O (aus der Formel berechnet)
90.6039 g Wasser.

Die 90.7456 g Wasser führten vor der Elektrolyse 0.6384 g P_2O_5
„ 90.6039 g „ „ „ „ „ 0.6374 g P_2O_5,
wie sich aus der Proportion: $90.7456 : 0.6384 = 90.6039 : x$ ergibt.

Die 90.6039 g führten nach der Elektrolyse 0.7370 g P_2O_5,
demnach beträgt die Überführung des PO_3: 0.7370
− 0.6374
0.0996 g P_2O_5
= 0.11082 g PO_3

oder $\frac{11082}{19222}$ = 0.577 des Äquivalentes.

Überführungszahl des Anions 0.577
„ „ Kations 0.423

[1] In 25.1998 g : 0.1755 g P_2O_5 = in 91.6632 g : x g P_2O_5; x = 0.6384 g P_2O_5.

Versuch II.

Konzentration der Lösung: 6.0036 g gelöst in $^1/_2$ Liter Wasser
Ausgeschiedenes Silber: 0.3792 g Ag
Entsprechend: 0.2776 g PO_3

Analyse der ursprünglichen Lösung:

1. 25 ccm = 25.1774 g ursprüngliche Lösung lieferten:
   0.2764 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1762 g P_2O_5.
2. 25 ccm = 25.1782 g ursprüngliche Lösung lieferten:
   0.2768 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1765 g P_2O_5.

Mittel aus den beiden Bestimmungen:
25 ccm = 25.1778 g ursprüngliche Lösung enthalten:
0.1764 g P_2O_5.

Aus der Einwage und Formel berechnet sich:
25 ccm entsprechen 0.1775 g P_2O_5.

Anodenlösung vor der Elektrolyse.

Die Anode wog voll	157.9560 g
„ „ „ leer	66.8276 g
Gewicht der Anodenlösung	91.1284 g

Die ursprüngliche Lösung enthält in
91.1284 g
0.6385 g P_2O_5 [1]
0.2792 g Na_2O (aus der Formel berechnet)
90.2107 g Wasser.

Anodenlösung nach der Elektrolyse.

1. 100 ccm Anodenlösung enthielten:
   0.2443 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1558 g P_2O_5.
2. 100 ccm Anodenlösung enthielten:
   0.2449 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1561 g P_2O_5.

Mittel aus den beiden Bestimmungen:
100 ccm Anodenlösung entsprechen 0.1560 g P_2O_5
500 ccm „ „ 0.7800 g P_2O_5.

[1] 25.1778 g : 0.1764 g P_2O_5 = 91.1284 g : x g P_2O_5; x = 0.6385 g P_2O_5.

91.1284 g der elektrolysierten Anodenlösung enthalten also:
0.7800 g P_2O_5
0.3411 g Na_2O (aus der Formel berechnet)
90.0073 g Wasser.

Die 90.2107 g Wasser führten vor der Elektrolyse 0.6385 g P_2O_5
„ 90.0073 g „ „ „ „ „ 0.6370 g P_2O_5,
wie sich aus der Proportion: $90.2107 : 0.6385 = 90.0073 : x$ ergibt.

Die 90.0073 g Wasser führten nach der Elektrolyse 0.7800 g P_2O_5,
demnach beträgt die Überführung des PO_3: 0.7800 − 0.6370
0.1430 g P_2O_5
= 0.15911 g PO_3

oder $\frac{15911}{27757} = 0.573$ des Äquivalentes.

Überführungszahl des Anions 0.573.

Kathodenlösung vor der Elektrolyse.

Die Kathode wog voll 177.7740 g
„ „ „ leer 76.6210 g
Gewicht der Kathodenlösung 101.1530 g

Die ursprüngliche Lösung enthält in
101.1530 g
0.7087 g P_2O_5
0.3099 g Na_2O (aus der Formel berechnet)
100.1344 g Wasser.

Kathodenlösung nach der Elektrolyse.

1. 100 ccm Kathodenlösung enthielten:
0.1628 g Na_2SO_4 = 0.0711 g Na_2O.
2. 100 ccm Kathodenlösung enthielten:
0.1634 g Na_2SO_4 = 0.0713 g Na_2O.

Mittel aus den beiden Bestimmungen:

100 ccm Kathodenlösung entsprechen 0.0712 g Na_2O
500 ccm „ „ 0.3560 g Na_2O.

101.1530 g der elektrolysierten Kathodenlösung enthalten also:
0.3560 g Na_2O
0.8140 g P_2O_5 (aus der Formel berechnet)
99.9830 g Wasser.

Die 100.1344 g Wasser führten vor der Elektrolyse 0.3099 Na_2O,
„ 99.9830 g „ „ „ „ „ 0.3094 Na_2O,
wie sich aus der Proportion $100.1344 : 0.3099 = 99.9830 : x$ ergibt.

Die 99.9830 g Wasser führten nach der Elektrolyse 0.3560 g Na_2O

demnach beträgt die Überführung des Na

0.3560
− 0.3094
0.0466 g Na_2O
= 0.0346 g Na

$$\text{oder } \frac{3460}{8100} = 0.427 \text{ des Äquivalentes}$$

Überführungszahl des Anions 0.573,
„ „ Kations 0.427.

Die Resultate dieses zweiten Versuches stimmen vollkommen mit den Hittorffschen überein.

Aus dem Gesetz von Kohlrausch[1] und den Hittorffschen[2] Untersuchungen folgt:

$$1.\ \lambda = \varkappa\,(u + v)$$

$$2.\ \frac{n}{1-n} = \frac{u}{v},$$

wobei λ den Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit, n_1 die Überführungszahl des Kations, $1-n$ die Überführungszahl des Anions, u die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, v die des Anions bedeuten. Die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten ist durch den Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit gegeben. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten kennt man aus den gemachten Versuchen. Folglich kann man die Einzelwerte berechnen:

$$1.\ v\varkappa = (1-n)\lambda \qquad 2.\ u\varkappa = n\lambda.$$

Setzt man den Proportionalitätsfaktor $\varkappa = 1$, d. h. drückt man

[1] *Wied. Ann.* **6**, 1; **26**, 213.
[2] *Pogg. Ann.* **106**, 559 ff.

die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten aus, so folgt:

$$1.\ v = (1-n).\lambda \qquad 2.\ u = n.\lambda.$$

Setzt man in diese Gleichungen die durch die Versuche gefundenen Werte für:

$\lambda = 126.2$
$n = 0.427$
$1-n = 0.573$ ein, so erhält man
$u = 0.427 \cdot 126.2 = 53.9$
$v = 0.573 \cdot 126.2 = 72.3.$

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions PO_3 beträgt 72.3
„ „ „ Kations Na „ 53.9
„ „ „ PO_3-Ions beträgt nach Wiesler 70.4.

Aus dieser annähernden Übereinstimmung[1] folgt, dafs sowohl die Zahlen für die Leitfähigkeit als auch für die Wanderungsgeschwindigkeit der Zuverlässigkeit nicht entbehren und wiederum die Annahme der Vierwertigkeit der in den Dimetaphosphaten Fleitmanns enthaltenen Säure bestätigen.

Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz wird in ganz analoger Weise wie das Natriumsalz hergestellt; es enthält auf 1 Molekül $K_2P_2O_6$ nur 1 Molekül Krystallwasser, das es beim Erhitzen auf 100° C. verliert. Bei Rotglut schmilzt es zu einem klaren Glase. Die Analyse erfolgte in gleicher Weise wie beim Natriumsalz.

I. 0.5966 g Substanz verloren nach dem Glühen 0.0428 g H_2O = 7.18% H_2O.
0.5966 g Substanz ergaben 0.5220 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3328 g P_2O_5 = 55.78% P_2O_5.
0.5966 g Substanz ergaben 0.4091 g K_2SO_4 = 0.2213 g K_2O = 37.10% K_2O.

[1] Dafs der von mir gefundene Wert eine geringe Abweichung von dem von Wiesler angegebenen zeigt, ist wohl darauf zurückzuführen, dafs in dem Natriumsalz bei den grofsen Verdünnungen durch die überwiegende Wassermenge eine Umsetzung eingetreten, der Wert für λ daher nicht unbedingt zuverlässig ist. Eine ähnliche Beobachtung hat Walden bei den Leitfähigkeitsbestimmungen des Di- und Trinatriumphosphates gemacht. (*Zeitschr. phys. Chem.* **1**, 544.)

II. 0.3644 g Substanz verloren nach dem Glühen 0.0257 g H_2O = 7.05 % H_2O.

0.3644 g Substanz ergaben 0.3187 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2032 g P_2O_5 = 55.75 % P_2O_5.

0.3644 g Substanz ergaben 0.2493 g K_2SO_4 = 0.1349 g K_2O = 37.02 % K_2O.

Berechnet für $(K_2P_2O_6)_n . n\,H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H_2O	= 7.09 %	7.18	7.05
P_2O_5	= 55.84	55.78	55.75
K_2O	= 37.08	37.10	37.02
	100.01 %	100.06	99.82

Zur Bestimmung des elektrischen Leitvermögens dieses Salzes wurde das Äquivalentgewicht λ_{32} = 3.9738 g in 1 Liter Wasser gelöst und in der bekannten Weise verdünnt.

v	λ_1	λ_2	λ	$10^2 . \frac{\Delta l}{l}$
32	102.6	103.0	102.8	
				10.31
64	113.0	113.8	113.4	
				9.7
128	124.1	124.7	124.4	
				7.64
256	133.6	134.2	133.9	
				6.27
512	142.1	142.5	142.3	
				3.09
1024	146.4	147.0	146.7	

(Siehe Fig. 2, S. 176.)

Aus den gefundenen Werten ergibt sich für die Differenz:

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 146.7 - 102.8 = 43.9$$

oder für den Wertigkeitskoëffizienten der Säure:

$$n_1 = \frac{\Delta}{C_v . n_2} = \frac{43.9}{10} = 4.39.$$

Dem Kaliumsalz kommt daher die Formel zu:

$$(KPO_3)_4 . 2H_2O = K_4P_4O_{12} . 2H_2O.$$

Tammann[1] hat die Leitfähigkeit des Kaliumsalzes $\lambda . 10^8$ bei 19.6° C. bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle befinden sich neben

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 127.

den von ihm angegebenen Werten die von mir für die Temperatur von 25° C. und $\lambda.10^7$ umgerechneten Werte. Der Temperaturkoëffizient für das Kaliumsalz beträgt $c = 0.0201$.

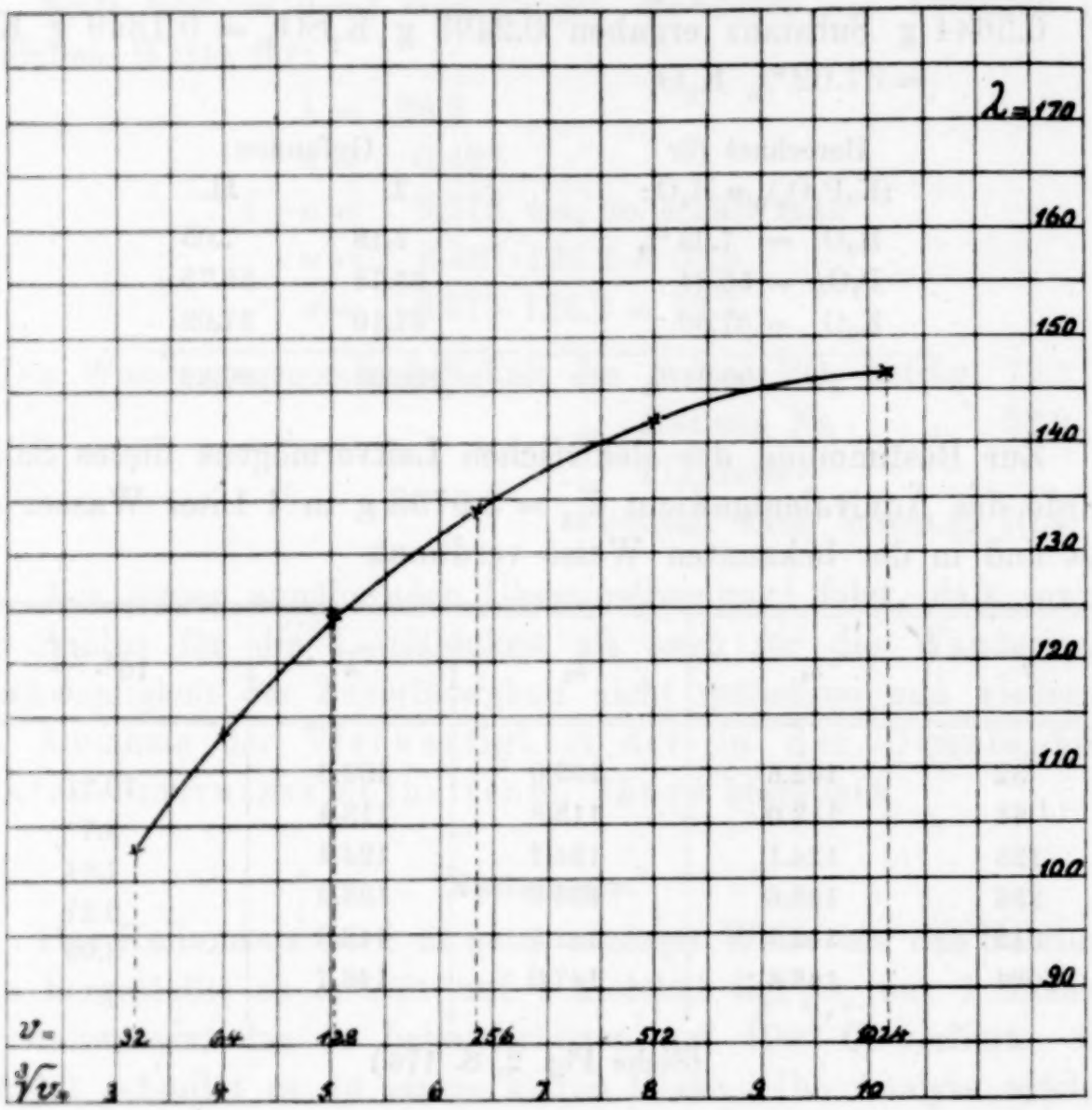


Fig. 2.

v	$\lambda \cdot 10^8$; $t = 19.6°$		$\lambda \cdot 10^7$; $t = 25°$	
5	626		69.4	
10	705		78.2	
20	786		87.1	
40	815		90.3	
80	957		106.1	
160	1039		115.2	
320	1123		124.5	
640	1188		131.7	
1280	1228		136.1	
2560	1286		142.6	
5120	1256	1255	139.2	139.1
10240	1259		139.6	
20480	1218		135.0	

Durch Interpolation ergeben sich die Werte für:

		von mir gefunden:
$v = 32$	89.0	102.8
$v = 1024$	134.3	146.7.

Ammoniumsalz.

Das Kupfersalz wird durch Schwefelammonium bereits in der Kälte leicht zersetzt, wenn die angewandte Schwefelammonlösung nicht zu verdünnt ist und zum gröfseren Teil aus Ammoniumhydrosulfid besteht. Auf Grund mehrerer Versuche erscheint es zweckmäfsig, eine Lösung von folgender Zusammensetzung zu verwenden:

60 ccm Ammoniumhydrosulfidlösung werden mit 40 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0.956 = 11.03 % NH_3) versetzt. Das krystallisierte Salz wurde in Übereinstimmung mit Fleitmann — entgegen der Annahme Glatzels, der dem Salze 4 Moleküle Krystallwasser zuschreibt — stets wasserfrei erhalten, gleichgültig ob es durch Alkohol gefällt oder durch freiwilliges Verdunsten zur Krystallisation gebracht wurde. Beim langsamen Auskrystallisieren aus wässeriger Lösung erhält man das Salz in sehr schön ausgebildeten, wasserhellen Krystallen. Nur ist ein wiederholtes Umkrystallisieren unbedingt notwendig, um ein völlig reines Präparat zu erhalten, da das Salz hartnäckig ganz geringe Spuren von Schwefelammon zurückhält, welche bei der Einwirkung des Lichtes eine schwache Gelbfärbung der Krystalle veranlassen.

Herr Prof. Dr. W. Müller hatte die Liebenswürdigkeit, die folgenden krystallographischen Bestimmungen auszuführen:

Die Krystalle sind der regulären Kombination von Oktaëder mit Würfel recht ähnlich, erweisen sich aber goniometrisch und optisch als tetragonal.

Sie stellen die Kombination einer herrschenden Pyramide P mit der Basis $o\,P$ und dem Deuteroprisma $\infty P\infty$ dar. Letztere Form fehlt bisweilen. Wiewohl die Flächen nicht gut spiegelnd und daher die Reflexe nicht scharf sind, konnten die Rand- und Polkantenwinkel doch mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden:

Randkantenwinkel = 118° 8′
Polkantenwinkel = 104° 20′.

Der erstere ist der bessere Wert. Aus ihm berechnet sich das Achsenverhältnis:

$$a : c = 1 : 1.1799.$$

Hieraus der Polkantenwinkel berechnet, ergibt 105° 19′ 20″, gegen den gemessenen etwa um 1° zu grofs, was in der mangelhaften Spiegelung der Flächen begründet ist.

Optisch sind die Krystalle anisotrop vom Charakter der einachsigen Krystalle.

Zur Analyse wurde das Salz mit einer abgewogenen Menge von neutralem, geglühten Natriumpyrophosphat bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der Glühverlust entspricht dem Ammoniakgehalt; aus der Differenz berechnet sich der Gehalt an Phosphorsäure. Zur Analyse I diente ein durch Alkohol gefälltes, zur Analyse II ein durch Krystallisation aus wässeriger Lösung erhaltenes Präparat.

I. 0.3694 g Substanz verloren beim Glühen mit $Na_4P_2O_7$ 0.0988 g = 26.75 % $(NH_4)_2O$.

Aus der Differenz ergibt sich für P_2O_5 = 73.25 %.

II. 0.2966 g Substanz verloren beim Glühen mit $Na_4P_2O_7$ 0.0788 g = 26.56 % $(NH_4)_2O$.

Aus der Differenz ergibt sich für P_2O_5 = 73.44 % P_2O_5.

Berechnet für $([NH_4]_2P_2O_6)_n$:		Gefunden: I.	II.
$(NH_4)_2O$	= 26.86 %	26.75	26.56
P_2O_5	= 73.14	—	—
	100.00 %		

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten wurde das Äquivalentgewicht für λ_{32} = 3.0337 g des Salzes in 1 Liter Wasser gelöst.

v	λ_1	λ_2	λ	$10^2 . \frac{\Delta l}{l}$
32	100.0	100.4	100.2	
64	110.8	111.4	111.1	10.88
128	121.5	121.9	121.7	9.54
256	131.6	132.2	131.9	8.38
512	139.5	140.3	139.9	6.07
1024	142.7	143.1	142.9	2.14

Aus den gefundenen Werten ergibt sich für die Differenz:

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 142.9 - 100.2 = 42.7$$

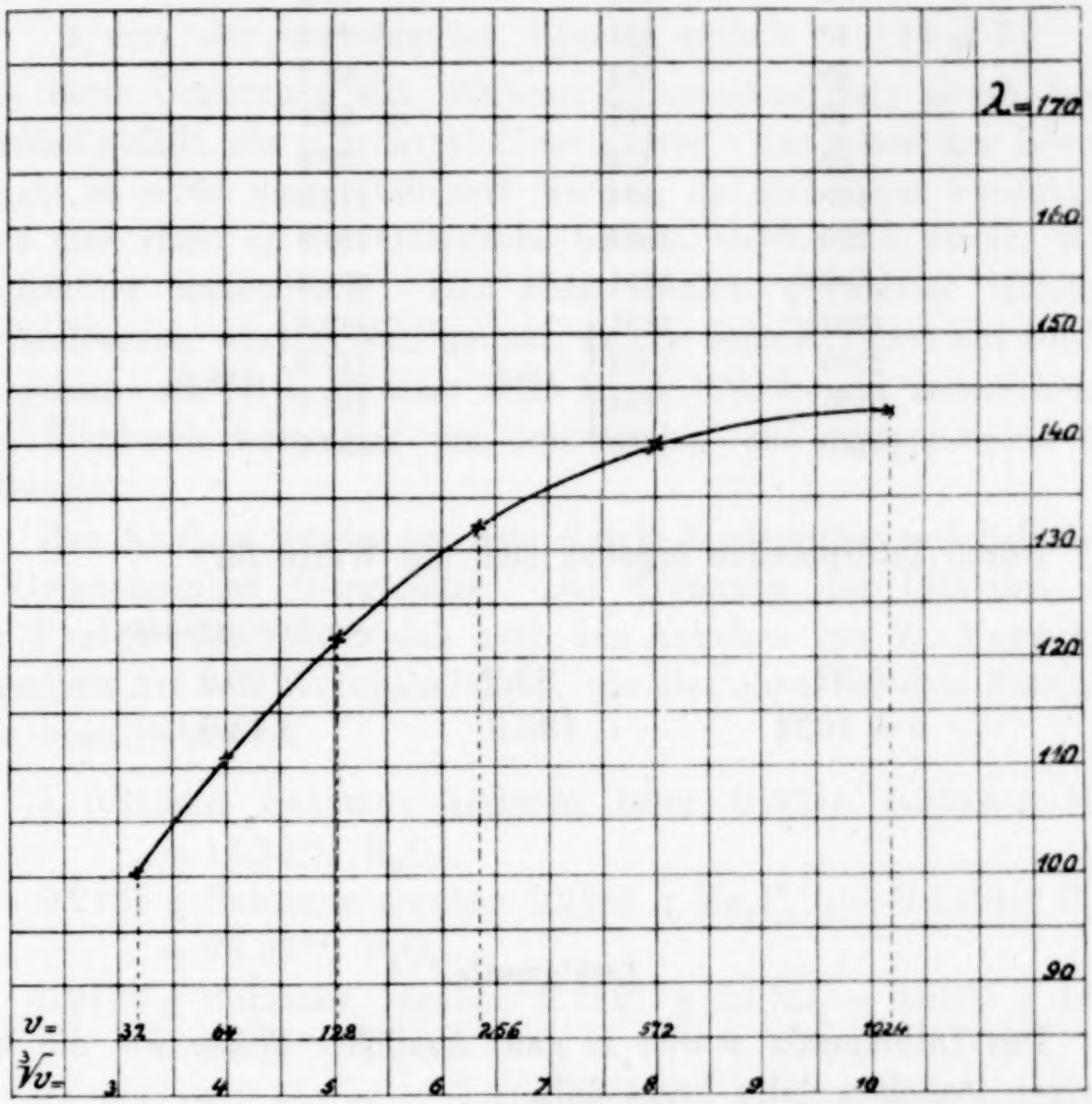


Fig. 3.

oder für den Wertigkeitskoëffizienten der Säure:

$$n_1 = \frac{\Delta}{C_v . n_2} = \frac{42.7}{10} = 4.27.$$

Dem Ammoniumsalz kommt daher die Formel zu:

$$(NH_4PO_3)_4 = (NH_4)_4P_4O_{12}.$$

Tammann[1] hat die Leitfähigkeit des Ammoniumsalzes $\lambda.10^8$ bei 18.0° C. bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle befinden sich neben den von ihm angegebenen Werten die von mir für die Temperatur von 25° C. und $\lambda.10^7$ umgerechneten Werte. Der Temperaturkoëffizient für das Ammoniumsalz beträgt $c = 0.02$.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 127.

v	$\lambda \cdot 10^8$; $t = 18^0$		$\lambda \cdot 10^7$; $t = 25^0$	
5	573		65.3	
10	651		74.2	
20	734		83.7	
40	817		93.1	
80	872		99.4	
160	994		113.3	
320	1064		121.3	
640	1151		131.2	
1280	1251	1212	142.6	138.2
2560	1204		137.3	
5120	1194		136.1	
10240	1200		136.8	

Durch Interpolation ergeben sich die Werte für:

		von mir gefunden:
$v = 32$	89.3	100.2
$v = 1024$	138.0	142.9.

Lithiumsalz.

Das Lithiumsalz wurde in ganz ähnlicher Weise wie die bisherigen löslichen Salze hergestellt.

Stellt man das zur Umsetzung erforderliche Lithiumsulfid nach der Vorschrift von VAUQUELIN[1] durch Schmelzen von Lithiumhydrat mit Schwefel her, so erhält man ein Präparat, das nicht unwesentliche Mengen von Thiosulfat enthält.

Zur Herstellung eines reinen Lithiumsulfids löste ich Lithiumhydrat (KAHLBAUM) wegen seiner geringen Löslichkeit in einer grofsen Menge Wasser und sättigte $^2/_3$ der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Da ein Teil des Lithiumhydrats bereits in Karbonat übergegangen war, war es trotz längeren Einleitens von Schwefelwasserstoff nicht möglich, das Karbonat völlig zu zersetzen. Zu der vom unlöslichen Rückstand abfiltrierten Lösung wurde der Rest der Lithiumhydratlösung zugefügt.

---

[1] *Ann. chim. phys.* **7**, 284.

Um den Gehalt der Lösung zu ermitteln, wurden 10 ccm in einer Platinschale abgewogen, mit starker Salpetersäure oxydiert, eingedampft und geglüht und als Lithiumsulfat bestimmt:

1 ccm der angewandten Lösung enthält 0.0134 g Li.

Das durch Umsetzung mit Lithiumsulfid erhaltene Salz bildet, durch Alkohol gefällt, ein mikrokrystallines Pulver. Aus wässeriger Lösung konnte es nicht umkrystallisiert werden, da sich beim Verdunsten stets eine Haut an der Oberfläche bildete, welche die weitere Krystallisation verhinderte. Das Salz enthält ebensoviel Moleküle Krystallwasser wie das Natriumsalz, welche beim Erhitzen auf 100° C. fortgehen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von dem Ortho- und Pyrophosphat des Lithiums.

Zur Analyse wurde das Salz durch Eindampfen mit Salzsäure in Orthophosphat übergeführt. Die Trennung des Lithiums von der Phosphorsäure läfst sich nach den Angaben von W. Mayer[1] in derselben Art und Weise ausführen, wie dies oben bei dem Natriumsalz beschrieben ist.

I. 0.2136 g Substanz verloren beim Glühen 0.0374 g H_2O = 17.50% H_2O.
0.2136 g Substanz ergaben 0.2281 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1454 g P_2O_5 = 68.06% P_2O_5.
0.2136 g Substanz ergaben 0.1127 g Li_2SO_4 = 0.0305 g Li_2O = 14.30% Li_2O.

II. 0.2178 g Substanz verloren beim Glühen 0.0382 g H_2O = 17.54% H_2O.
0.2178 g Substanz ergaben 0.2326 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1483 g P_2O_5 = 68.10% P_2O_5.
0.2178 g Substanz ergaben 0.1157 g Li_2SO_4 = 0.0313 g Li_2O = 14.38% Li_2O.

Berechnet für $(Li_2P_2O_6)_n.2n\,H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H_2O	= 17.32 %	17.50	17.54
P_2O_5	= 68.24	68.06	68.10
Li_2O	= 14.44	14.30	14.38
	100.00 %	99.86	100.02

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten wurde das Äquivalentgewicht für λ_{32} = 3.2516 g zu 1 Liter Wasser gelöst.

[1] *Lieb. Ann.* **98** (1856), 210.

v	λ_1	λ_2	λ	$10^2 \cdot \frac{\Delta l}{l}$
32	81.6	81.8	81.7	13.71
64	93.7	94.1	93.9	13.10
128	104.9	105.5	105.2	9.7
256	115.3	115.5	115.4	4.94
512	121.0	121.2	121.1	1.82
1024	123.0	123.6	123.3	

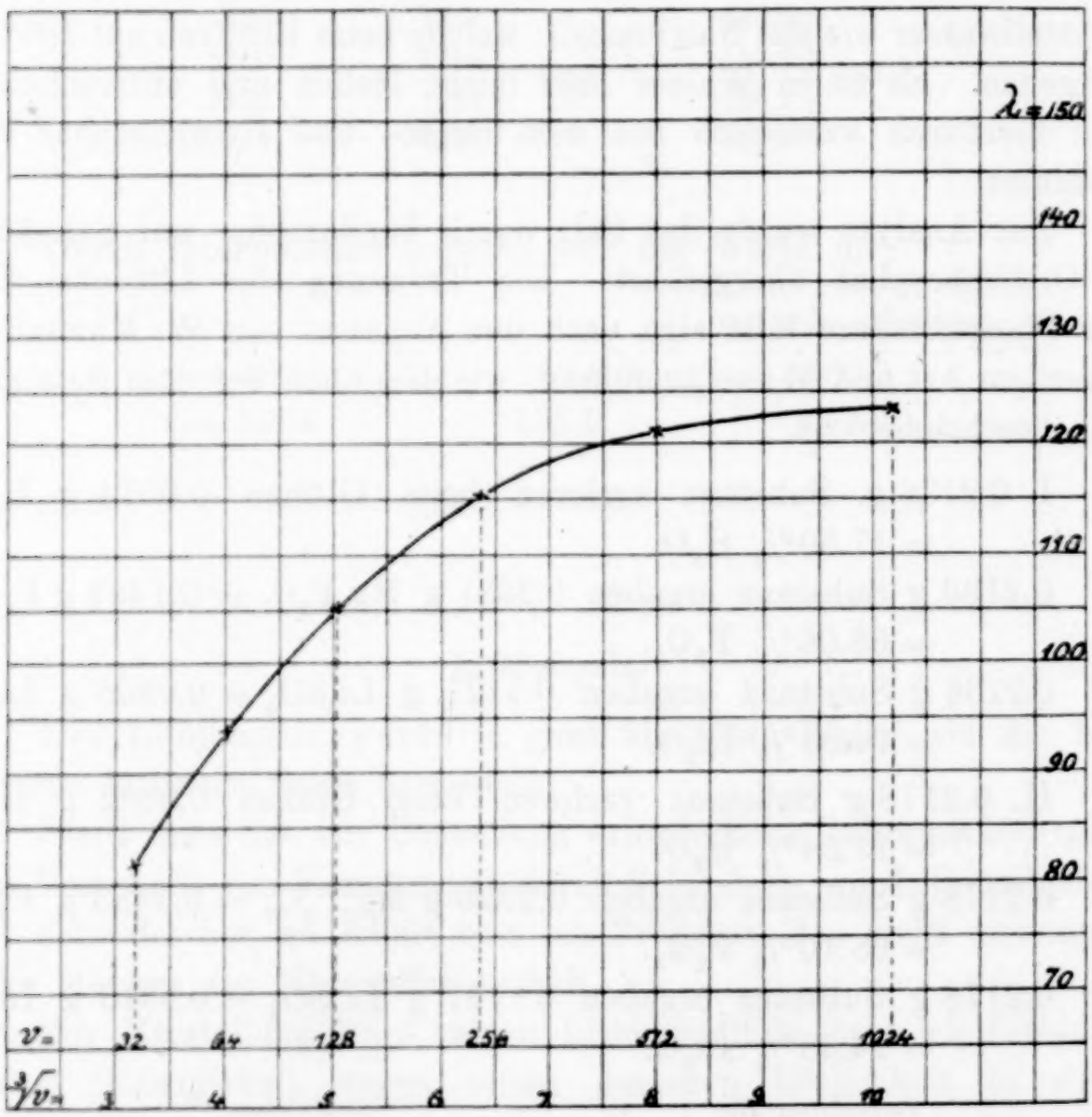


Fig. 4.

Aus den gefundenen Werten ergibt sich für die Differenz:

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 123.3 - 81.7 = 41.6$$

oder für den Wertigkeitskoëffizienten der Säure:

$$n_1 = \frac{\Delta}{C_v . n_2} = \frac{41.6}{10} = 4.16.$$

Dem Lithiumsalz kommt daher die Formel zu:

$$(LiPO_3)_4.4H_2O = Li_4P_4O_{12}.4H_2O.$$

Silbersalz.

Fügt man zu einem der vorhergehenden Alkalisalze eine Lösung von Silbernitrat hinzu, so entsteht in sehr verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit, in konzentrierteren sofort ein krystallinischer Niederschlag. FLEITMANN erhielt bei der Analyse dieses Salzes den Gehalt an Ag_2O um 0.71 % zu gering. Dies erklärt sich daraus, dafs das Salz noch Alkalisalz zurückhielt. Auch TAMMANN[1] erhielt ein Silbersalz, das etwa 0.5 % Natriumsalz enthielt. WIESLER[2] hat bei der Herstellung des trimetaphosphorsauren Silbers ähnliche Beobachtungen gemacht.

Durch einen grofsen Überschufs von Silbernitrat liefs sich die Einmischung von Natriumsalz auf ein Minimum bringen. Die Natriumsalzlösung liefs ich tropfenweise zur Silbernitratlösung zufliefsen, damit Silbernitrat stets im Überschufs bleibe, und jede Ursache zur Bildung von Doppelsalz beseitigt sei. Es liefs sich selbst bei Anwendung verdünnter Lösungen nicht vermeiden, dafs das erhaltene Salz stets Spuren von Nitrat enthielt, was sich beim Glühen des Salzes im Röhrchen an dem Auftreten braunroter Dämpfe zu erkennen gab. Das Salz war stets in Übereinstimmung mit FLEITMANNS Angaben wasserfrei, im Gegensatz zu GLATZELS Ansicht, der ihm ein Molekül Krystallwasser zuschreibt. Ein geringer Glühverlust, den das Salz beim Erhitzen erlitt, rührt nur davon her, dafs sich das Salz schwer völlig trocknen liefs.

Zur Analyse wurde die mit Salpetersäure wiederholt eingedampfte Lösung des Salzes bis zum Kochen erhitzt und dann mit Salzsäure in mäfsigem Überschusse versetzt. Im Filtrat vom Chlorsilber wurde die Phosphorsäure mit Magnesiagemisch gefällt. Wurde nur der Silbergehalt des Salzes ermittelt, so wurde es in Cyankaliumlösung gelöst und mit einen Strom von 0.2 Amp. (ca. 3.3 Volt) elektrolysiert. Die nachfolgenden Analysen rühren von verschiedenen Präparaten her.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 125.

[2] l. c.

Präparat I.

0.6322 g Substanz ergaben 0.4753 g AgCl = 0.3843 g Ag_2O = 60.79 % Ag_2O.

0.6322 g Substanz ergaben 0.3789 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2416 g P_2O_5 = 38.22 % P_2O_5.

Dieses Präparat enthielt noch deutlich nachweisbare Mengen des Natriumsalzes, wie durch folgenden Versuch bestätigt wurde:

Etwa 2 g des Salzes wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst, das Silber durch Salzsäure abgeschieden und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, vorsichtig mit Kalilauge neutralisiert und mit saurem Kaliumpyroantimoniat versetzt. Der entstehende Niederschlag bestätigte die Gegenwart von Natriumsalz.

Präparat II.

Zur Herstellung dieses Salzes wurden 10 %ige Lösungen verwandt; der Überschufs an Silbernitrat betrug etwa 10 %.

0.6100 g Substanz ergaben 0.3479 g Ag = 0.3737 g Ag_2O = 61.27 % Ag_2O.

Präparat III.

Dieses Präparat wurde aus 5 %igen Lösungen hergestellt, der Überschufs an Silbernitrat betrug 15 %. Selbst bei dieser Verdünnung trat sofort die Bildung des Salzes ein.

0.5669 g Substanz ergaben 0.4332 g AgCl = 0.3503 g Ag_2O = 61.79 % Ag_2O.

0.5669 g Substanz ergaben 0.3393 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2163 g P_2O_5 = 38.16 % P_2O_5.

Berechnet für $(Ag_2P_2O_6)_n$:	Gefunden: I.	II.	III.
Ag_2O = 62.02 %	60.79	61.27	61.79
P_2O_5 = 37.98	38.22	—	38.16
100.00 %	99.01		99.95

Wegen der zu geringen Löslichkeit dieses Salzes in Wasser konnten keine Leitfähigkeitsmessungen gemacht werden.

Durch Umsetzung aus dem Bleisalz erhaltene lösliche Salze.

Waren die im vorangehenden behandelten Salze sämtlich aus dem Kupfersalz dargestellt, so erhält man dieselben Verbindungen, wenn man statt dessen das oben beschriebene Bleisalz verwendet. Die durch Umsetzung mit Schwefelalkalien aus dem Bleisalze hergestellten Alkalisalze waren in ihrer Krystallform, ihren Reaktionen, der Analyse sowie in dem Leitvermögen mit den aus dem Kupfersalz erhaltenen vollkommen identisch, ein Beweis dafür, dafs die in dem Bleisalze enthaltene Metaphosphorsäuremodifikation dieselbe wie die in dem Kupfersalze ist.

Um Wiederholungen zn vermeiden, seien hier nur von dem aus dem Bleisalze hergestellten Natriumsalz zwei Wasserbestimmungen angeführt, welche die Identität dieses Salzes mit dem aus dem Kupfersalz hergestellten bestätigen.

I. 0.2874 g Substanz verloren nach dem Glühen 0.0438 g H_2O = 15.24% H_2O.

II. 0.2152 g Substanz verloren nach dem Glühen 0.0327 g H_2O = 15.18% H_2O.

Berechnet für	Gefunden:			
$Na_4P_4O_{12}.4H_2O$:	I.	II.	I.	II.
H_2O = 15.01%	15.24	15.18	15.11	15.08
	(aus dem Bleisalz)		(aus dem Kupfersalz)	

Stellen wir die für die beschriebenen Alkalisalze ermittelten Werte der Leitfähigkeitsbestimmungen für:

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32}$$

$$\text{und} \quad n_1 = \frac{\Delta}{C_v . n_2}$$

zusammen, so erhalten wir eine gute Übereinstimmung. In der folgenden Tabelle sind zum Vergleich die von WALDEN[1] erhaltenen Werte für das Kalisalz der vierbasischen Ferrocyanwasserstoffsäure ($K_4FeCy_6 + 3H_2O$) in der letzten Rubrik angeführt:

$Na_4P_4O_{12}.4H_2O$	$Li_4P_4O_{12}.4H_2O$	$(NH_4)_4P_4O_{12}$	$K_4P_4O_{12}.2H_2O$	$K_4FeCy_6.3H_2O$
40.6	41.6	42.7	43.9	44.1
4.06	4.16	4.27	4.39	4.41

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **1**, 540.

Aus den Zunahmequotienten der Leitfähigkeiten $10^2 . \frac{\Delta l}{l}$ ersehen wir, dafs die Zunahmen der äquivalenten Leitfähigkeiten für die progressiven Verdünnungen bei allen Salzen einen nicht zu verkennenden Zusammenhang aufweisen. In der nachfolgenden Tabelle sind diese Quotienten für die einzelnen Salze zusammengestellt. Zum Vergleiche befinden sich wiederum in der letzten Rubrik die von WALDEN für $K_4FeCy_6.3H_2O$ angegebenen Werte:

$Na_4P_4O_{12}.4H_2O$	$Li_4P_4O_{12}.4H_2O$	$(NH_4)_4P_4O_{12}$	$K_4P_4O_{12}.2H_2O$	$K_4FeCy_6.3H_2O$
11.8	13.71	10.88	10.31	10.3
9.2	13.10	9.54	9.7	8.98
8.71	9.7	8.38	7.64	7.39
6.16	4.94	6.07	6.27	5.23
4.64	1.82	2.14	3.09	3.68

Es ist also auf Grund der OSTWALD-WALDENschen Regel die Säure in den Alkalisalzen, folglich auch in den unlöslichen Metallsalzen, aus denen diese hergestellt sind, als **vierwertig** zu betrachten, ihre Salze sind demnach nicht als Dimetaphosphate nach FLEITMANN, sondern als **Tetrametaphosphate** zu bezeichnen.

Salze, die beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Metalloxyden und darauf folgendem Schmelzen bei einer Temperatur über 400° C. entstehen.

(FLEITMANNS Tetrametaphosphate.)

Bleisalz.

Während die bisher beschriebenen Metallsalze (FLEITMANNS Dimetaphosphate) beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Metalloxyden auf etwa 400° C. gebildet werden, entstehen nach FLEITMANN stets Tetrametaphosphate, wenn man als Basen die Oxyde von Blei, Wismut und Kadmium verwendet. Da FLEITMANN die aus seinen Tetrametaphosphaten erhaltenen löslichen Verbindungen stets in Form unkrystallisierbarer, kautschukähnlicher, elastischer Massen erhielt, welche er nicht näher untersuchen konnte, suchte er den Nachweis für die Vierwertigkeit der in diesen Salzen enthaltenen Säure auf indirektem Wege zu erbringen.

Zu diesem Zwecke schmolz er dimetaphosphorsaures Kupferoxyd mit mehr als seinem gleichen Äquivalent dimetaphosphorsaurem Natron zusammen und suchte durch allmähliche Abkühlung zu krystallisieren. Je nachdem die Abkühlung geleitet wurde, erhielt er in sehr verschiedenem Verhältnis drei verschiedene Produkte. Die klar geschmolzene, homogene Mischung der beiden Salze sondert sich bei der Krystallisation zum Teil in reines Natronsalz und Kupferoxydsalz, zum Teil bildet sich aus derselben eine Doppelverbindung zu gleichen Äquivalenten der beiden Basen. Dieses Doppelsalz enthält die Phosphorsäure in derselben Modifikation, die durch die Einwirkung des Bleioxyds beim Zusammenschmelzen mit derselben hervorgebracht wird. Durch Umsetzung mit Schwefelalkalien erhielt er lösliche Salze, die in ihren Eigenschaften vollkommen identisch mit den aus dem Bleisalze hergestellten waren. Auf Grund der Analysenresultate bezeichnete er dieses Doppelsalz als ein Multiplum seiner Dimetaphosphate und schrieb ihm die Formel:

$$CuNa_2P_4O_{12}$$

zu; er bezeichnete die in diesem Salze enthaltene Modifikation als Tetrametaphosphorsäure.

Nach Glatzel entstehen Salze der Tetrametaphosphorsäure, wenn man Phosphorsäure mit den Salzen oder Oxyden von Ba, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Fe, Cu, Pb, Tl, Cd oder Bi bei Rotglut bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt und dann die Schmelze sehr langsam und vorsichtig erkalten läfst. Glatzel erhielt im Gegensatz zu Fleitmann durch Umsetzung aus diesen Salzen krystallisierte einfache und Doppelverbindungen.

Von mir ist bereits oben gezeigt worden, dafs das Bleioxyd beim Erhitzen mit überschüssiger Phosphorsäure (ca. 5% mehr als die berechnete Menge) zwei verschiedene Salze je nach dem Grade der Erwärmung liefert. Die erste dieser beiden Modifikationen, welche entsteht, wenn die Temperatur nicht über 400° gesteigert wird, ist identisch mit derjenigen, welche in den im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Salzen enthalten ist.

Die zweite Modifikation entsteht, wenn die Erhitzung so lange gesteigert wird, bis ein klarer Schmelzfluſs entsteht, und die geschmolzene Masse allmählich abgekühlt wird.

Das auf letztere Art und Weise erhaltene Bleisalz zeigt eine krystallinisch-strahlige Struktur und ist von asbestähnlicher, faseriger Beschaffenheit.

Quecksilbersalz.

Ein dem Bleisalz völlig analoges Salz entsteht, wenn man Quecksilberoxyd bezw. Nitrat unter den angegebenen Bedingungen mit überschüssiger Phosphorsäure erhitzt.

Die Wertigkeit der in diesen Salzen enthaltenen Säuremodifikation soll aus den durch Umsetzung mit Schwefelalkalien erhaltenen, löslichen Salzen ermittelt werden.

Natriumsalz.

Fleitmann gibt an, dafs die von ihm erhaltenen wasserfreien Tetrametaphosphate mit Schwefelalkalien unter Wärmeentwickelung einen schwarzen, zusammenhängenden, elastischen, aus Alkalimetaphosphat und Schwefelmetall bestehenden Kuchen bilden, und dafs selbst nach starker Verdünnung eine Trennung vom unlöslichen Schwefelmetall durch Filtrieren kaum bewerkstelligt werden könne.

Glatzel setzte vor dem Digerieren mit Alkalisulfid viel Wasser zu und liefs nach der Umwandlung mehrere Tage stehen, das Schwefelmetall setzte sich dann gröfstenteils zu Boden und die darüber stehende Flüssigkeit konnte von dem noch suspendierten Schwefelmetall durch mehrmaliges Filtrieren vollkommen befreit werden. Aus den Lösungen erhielt er beim Eindampfen krystallisierte wasserhaltige Alkalisalze.

Meine Versuche zeigten, dafs es absolut nicht notwendig ist, stark verdünnte Alkalisulfidlösungen zur Umsetzung anzuwenden, wenn man der Sulfidlösung das Bleisalz allmählich in ganz kleinen Portionen hinzusetzt und mittels Rührers intensiv digeriert. Die Umsetzung geht aufserordentlich leicht von statten und schon nach kurzer Zeit setzt sich das Schwefelblei gut ab und kann von der überstehenden klaren Flüssigkeit getrennt werden. Hat man einen Überschufs an Bleisalz angewandt, so löst sich ein Teil hiervon in der wässerigen Lösung auf. Um das etwa gelöste Bleisalz zu entfernen, versetzt man die Lösung vorsichtig tropfenweise mit Alkohol, so dafs sie gerade noch klar bleibt. Hierauf wird eine verdünnte Natriumsulfatlösung ebenfalls tropfenweise zugegeben, bis eben alles Blei ausgefällt ist. Die vom Bleisulfat abfiltrierte Lösung enthält das reine Natriumsalz.

Dieses gibt sowohl beim vorsichtigen Eindampfen auf dem Wasserbade wie beim freiwilligen Verdunsten an der Luft stets

eine glasige Masse, die beim völligen Eintrocknen rissig wird. Auf Zusatz von Alkohol entsteht eine sirupartige, schleimige Masse. Ein krystallisiertes Salz konnte auf keine Art und Weise erhalten werden.

Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit den Salzen der Erdalkalimetalle sowie der Metalle teils voluminöse, flockige Niederschläge, teils gallertartige Abscheidungen. Ganz ähnlich verhält sich die Lösung auf Zusatz von Alkalilaugen, Alkalikarbonaten und Alkalisulfiden: es entstehen amorphe Niederschläge, die sich bei längerem Stehen zu einer klebrigen, harzartigen Masse zusammenballen. Diese Eigenschaften des Salzes stimmen mit denen des Grahamschen glasigen Salzes, das später von Fleitmann als hexametaphosphorsaures Natrium bezeichnet wurde, überein.

Graham[1] hat dieses Salz aus dem Phosphorsalz $NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$ durch langsames Erhitzen bis zum Schmelzen und rasches Abkühlen hergestellt; v. Knorre[2] stellte es dar, indem er saures Natriumpyrophosphat allmählich bis zur Rotglut erhitzte und die geschmolzene Masse schnell erkalten liefs:

$$Na_2H_2P_2O_7.6H_2O = 2NaPO_3 + 7H_2O.$$

Die Umsetzung des eben beschriebenen Bleisalzes mit Schwefelnatrium ist also eine dritte, weitere Methode zur Herstellung des Grahamschen Salzes.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit dieses Salzes wurde die durch die Umsetzung erhaltene Lösung desselben benutzt. Ihr Gehalt wurde dadurch ermittelt, dafs 100 ccm auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, dann vorsichtig auf dem Finkenerturm erhitzt und zuletzt geglüht wurden. Der Glührückstand gab den Gehalt an wasserfreiem Salz an.

I. 100 ccm der Lösung ergaben nach dem Glühen 0.5060 g $Na_6(PO_3)_6$.

II. 100 ccm der Lösung ergaben nach dem Glühen 0.5068 g $Na_6(PO_3)_6$.

Mittel aus den beiden Bestimmungen:

100 ccm der Lösung entsprechen 0.5064 g $Na_6(PO_3)_6$.

---

[1] *Pogg. Ann.* **32** (1834), 33.

[2] *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 380 ff.

Um nun eine Lösung zu erhalten, die das Äquivalentgewicht für λ_{32} enthielt, wurden 62.9 ccm entsprechend 0.3189 g $Na_6(PO_3)_6$ in einem 100 ccm-Kolben bis zur Marke aufgefüllt; aus dieser Lösung wurden dann die weiteren Verdünnungen hergestellt.

v	λ	$10^2 \cdot \frac{\Delta l}{l}$
32	39.2	
		8.93
64	42.7	
		5.85
128	45.2	
		8.63
256	49.1	
		5.09
512	51.6	
		3.29
1024	53.3	

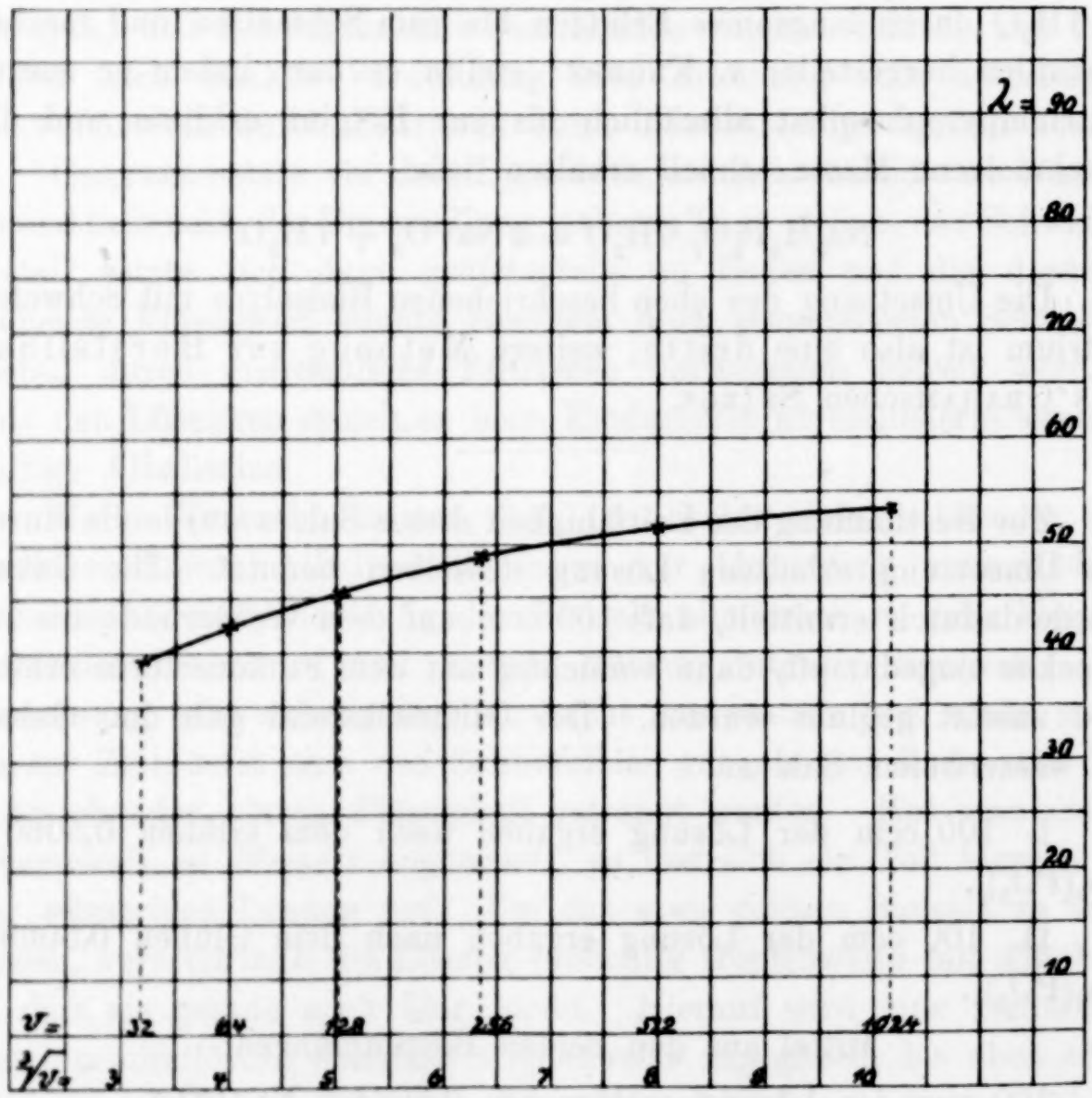


Fig. 5.

Aus den gefundenen Werten ergibt sich für die Differenz:

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 53.3 - 39.2 = 14.1.$$

Tammann hat die Leitfähigkeiten des Natriumhexametaphosphates $\lambda.10^8$ bei 18.8° C. bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle befinden sich neben den von ihm angegebenen Werten die von mir für die Temperatur von 25° C. und $\lambda.10^7$ umgerechneten Werte. Der Temperaturkoëffizient beträgt $c = 0.021$.

v	$\lambda \cdot 10^8$; $t = 18.8°$	$\lambda \cdot 10^7$; $t = 25°$
1.66	190	21.5
3.33	210	23.7
6.66	231	26.1
13.3	253	28.6
26.7	272	30.7
53.3	297	33.6
106.7	328	37.1
213.3	361	40.8
426.7	407	46.0
853.3	443	50.1
1707	483	54.6
3413	520	58.8
6827	559	63.2

Wiesler, der ebenfalls die Leitfähigkeiten des Hexametaphosphates gemessen hat, erhielt als Mittelwerte aus drei Bestimmungen folgende Werte:

v	λ
32	31.2
64	34.1
128	37.1
256	41.2
512	46.2
1024	53.7

Vergleichen wir die von Tammann und Wiesler erhaltenen Werte mit den von mir gefundenen, so erhalten wir folgende Zusammenstellung:

	Tammann	Wiesler	von mir gefunden:
$v = 32$	31.3[1]	31.2	39.2
$v = 1024$	51.0[1]	53.4	53.3

[1] Durch Interpolation berechnet.

Wir erhalten also eine annähernde Übereinstimmung der auf verschiedene Weise hergestellten Salze. Die Abweichungen lassen sich aus der leichten Zersetzlichkeit der Salze in wässeriger Lösung erklären.

Die Leitfähigkeitswerte von hexametaphosphorsaurem Natrium sind bedeutend geringer als die entsprechenden Werte für das Natriumtetrametaphosphat:

λ_{32} für tetrametaphosphorsaures Natrium = 85.6
λ_{32} für hexametaphosphorsaures Natrium = 39.2.

Natriumhexametaphosphat leitet daher den Strom viel schlechter als Natriumtetrametaphosphat.

Die von Ostwald aus einer grofsen Anzahl einbasischer anorganischer und organischer Sulfosäuren hergeleiteten Regel: „Je zusammengesetzter das Anion ist, um so geringer ist auch seine Leitfähigkeit, d. h. die Geschwindigkeit seiner Bewegung", gilt auch für die Metaphosphorsäuren, wie die gefundenen Werte zeigen.

Man kann hier aus der Leitfähigkeit keinen Schlufs auf die Molekulargröfse des Salzes ziehen, weil ungewöhnlich früh eine Umsetzung eingetreten ist; welcher Art diese Veränderung in dem Aufbau des Salzes ist, läfst sich ohne weiteres nicht bestimmen.

Die Umwandlung des hexametaphosphorsauren Natriums bezw. der freien Hexametaphosphorsäure ist der Gegenstand eingehender Studien zahlreicher Autoren geworden.

Während einige unter ihnen die Annahme von Berzelius und Thomsen, dafs aus der Metaphosphorsäure sich zuerst Pyrophosphorsäure bilde, welche dann allmählich in Orthophosphorsäure übergehe, vertreten, teilen andere die Ansicht Grahams, dafs unmittelbar die Bildung der dreibasischen Orthophosphorsäure erfolge.

Tammann[1] sagt folgendes: „Die Spannkraftserniedrigungen der Lösungen des hexametaphosphorsauren Natrons wachsen schnell; der Grund dafür ist in der Bildung von saurem phosphorsaurem Natron zu suchen. Demnach müssen die Erniedrigungen bis zu den Werten der Erniedrigungen für saures phosphorsaures Natron wachsen; das findet in der Tat statt."

Sabatier[2] kommt auf Grund seiner umfangreichen Untersuchungen zu folgendem Ergebnis:

---

[1] Mémoires de l'Acad. St. Pétersb. VII, 35. S. 100 (1887).
[2] *Compt. rend.* **106** (1888), 63; **108** (1889), 738.

Die Bildung der Orthophosphorsäure aus der glasigen Metaphosphorsäure findet in der Regel unmittelbar statt. Die Hydratation ist um so langsamer, je mehr Wasser vorhanden ist, um sie auszuführen. Es ist also unmöglich anzunehmen, dafs die Erscheinung sich auf die Wasseraufnahme beschränkt. Im Gegenteil, das Resultat überrascht nicht mehr, wenn man annimmt, dafs die bei Rotglut erhaltene glasige Metaphosphorsäure eine kondensierte Säure (Hexametaphosphorsäure) ist. Dann ist die Umwandlung hauptsächlich eine Zerlegungserscheinung, und diese mufs um so langsamer vor sich gehen, je mehr die aktive Masse sich im Lösungsmittel verteilt findet. Die Umwandlung geht, um so schneller bei derselben Temperatur vor sich, je konzentrierter die Lösung ist und je höher die Temperatur bei gleichbleibender Konzentration ist. Dieser Einflufs von Temperatur und Konzentration ist sehr bedeutend. Während die vollständige Umwandlung einer Lösung von halbnormaler Konzentration bei 0° ca. 150 Tage in Anspruch nimmt, vollendet sich die Reaktion bei 31° in ca. 5 Tagen und bei 95° in weniger als einer Stunde. Die glasige Säure zieht, der Luft ausgesetzt, Wasserdampf an und, höchstens nach Verlauf von zwei Tagen, wenn die Masse nicht zu beträchtlich ist, befindet sie sich völlig in eine Flüssigkeit umgewandelt, die nichts weiter als Orthophosphorsäure enthält. In verdünnter Lösung würde dieselbe Umwandlung mindestens 14 Tage erfordert haben.

Sabatier[1] zeigt ferner, dafs die Umwandlung der Metaphosphorsäure durch starke Säuren, wie bereits Graham angegeben hatte, beschleunigt, durch schwache Säuren, z. B. Essigsäure, verzögert wird. Erstere Erscheinung führt er auf die Bildung von Hydraten der betreffenden Säuren auf Kosten der kondensierten Metaphosphorsäure und den dadurch bewirkten Zerfall derselben zurück. Die Umwandlung wird aufgehalten, wenn die Metaphosphorsäure durch starke Basen neutralisiert wird.

In diesen Resultaten findet Sabatier eine weitere Bestätigung der Hypothese über die Konstitution der glasigen Metaphosphorsäure: die hauptsächlichste Reaktion bei der Umwandlung ist die Zerlegung, welche schwerer vor sich geht, wenn die Säure durch eine starke Base gesättigt ist, bezw. mit einer schwachen Säure versetzt wird.

---

[1] *Compt. rend.* **108** (1889), 804.

v. KNORRE[1] hat nachgewiesen, dafs sich eine Lösung des glasigen Natriummetaphosphates beim Aufbewahren unter Bildung von saurem Natriumpyrophosphat ($Na_2H_2P_2O_7$) zersetzt. Während eine frisch bereitete Lösung des glasigen, amorphen Salzes auf Zusatz von Zinkacetat klar bleibt, entsteht nach Verlauf einiger Tage bereits ein weifser Niederschlag von pyrophosphorsaurem Zink; diese Umwandlung erfolgt weit schneller bei Siedehitze.

Nach BERTHELOT und ANDRÉ,[2] die sich mit dem Studium der Umwandlung der Pyro- und Metaphosphorsäure bezw. ihrer Salze beschäftigt haben, ist das glasige Natriummetaphosphat in Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur relativ beständig, vorausgesetzt, dafs weder Alkali noch Säure zugefügt wird.

Die Metaphosphorsäure verwandelt sich nach ihrer Ansicht hauptsächlich in Orthophosphorsäure, der in Pyrophosphorsäure umgewandelte Anteil ist nur ein äufserst minimaler.

C. MONTEMARTINI und U. EGIDI[3] haben durch Bestimmung der Acidität den Hydratisierungsgrad der Metaphosphorsäure in der von MALY[4] angegebenen Weise ermittelt. Ihrer Ansicht nach verwandelt sich die Metaphosphorsäure ohne Bildung von Zwischenprodukten in die dreibasische Orthophosphorsäure. Die Hydratisierung der Metaphosphorsäure in verdünnter Lösung ist eine Reaktion erster Ordnung. Der Wert k der Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Konzentration der untersuchten Lösung zu. Das in der Lösung der Meta- wie der Pyrophosphorsäure vorhandene Wasserstoffion übt einen katalytischen Einfluſs auf den Gang der Reaktion aus. Lösungen von Metaphosphorsäure halten sich um so länger, je verdünnter sie sind.

Nach J. G. und F. C. BLAKE[5] wandelt sich eine Lösung von Metaphosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsprechend der Wassermenge in Pyro- oder Orthophosphorsäure um. Sie haben den Verlauf der Reaktion nach der von DUANE[6] beschriebenen, auf der Änderung des Brechungsindexes beruhenden Methode zu bestimmen versucht. Da durch besondere Versuche festgestellt wurde, dafs die Bedingungen des GULDBERG-WAAGEschen Gesetzes nicht

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **1892**, 641.
[2] *Compt. rend.* **123** (1896), 776; **124** (1897), 265.
[3] *Gazz. chim. ital.* **31** (1901), 394.
[4] *Zeitschr. analyt. Chem.* **15**, 417.
[5] *Am. Chem. Journ.* **27** (1902), 68.
[6] *Am. Journ. Sc.* (*Sill.*) **11**, 349.

erfüllt sind, d. h. dafs die Menge der unveränderten Substanz dem Verlauf der Reaktion nicht proportional ist, entspricht das Kurvenbild nicht dem Reaktionsverlauf.

Meine Untersuchungen erstreckten sich auf die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens, sowie auf die qualitative Prüfung des aus dem Bleisalze durch Umsetzung mit Schwefelnatrium erhaltenen glasigen Metaphosphats.

Aus den Leitfähigkeitswerten ergibt sich, dafs das Salz mit zunehmender Verdünnung einem Zerfall unterworfen ist, der sich in der rapiden Abnahme der Leitfähigkeit geltend macht.

Durch ihr Verhalten gegen Zinkacetat zeigt eine Lösung des Salzes dieselben Eigenschaften, welche v. KNORRE für das von ihm hergestellte Hexametaphosphat angegeben hat: Durch Wasseraufnahme findet bereits in der Kälte eine Umwandlung in Pyrophosphat statt.

Wenn es daher auch nicht möglich war, aus der Differenz der Leitfähigkeiten $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ einen Schlufs auf die Konstitution dieses Salzes zu ziehen, so kann es doch nicht, wie FLEITMANN behauptet, als Salz einer vierwertigen Säure — Natriumtetrametaphosphat — angesehen werden, weil es

1. nicht identisch mit den von mir als Tetrametaphosphaten erwiesenen Salzen ist,

2. in seiner physikalischen Beschaffenheit, seinen Reaktionen und Leitfähigkeitswerten mit den bisher als Hexametaphosphaten bezeichneten Salzen am meisten Übereinstimmung zeigt.

Zum Schlufs seien noch die wichtigsten Reaktionen, welche zur Unterscheidung der Metaphosphorsäure von der Ortho- und Pyrophosphorsäure einerseits, der verschiedenen Modifikationen der Metaphosphorsäure untereinander andererseits dienen können, zusammengestellt.

Als charakteristischer Unterschied sämtlicher Metaphosphorsäuren von der Ortho- und Pyrophosphorsäure gilt das Verhalten gegen Eiweifs, das zuerst von ENGELHARDT und BERZELIUS im Jahre 1826 beobachtet wurde: die Metaphosphorsäuren geben mit Eiweifs eine starke Koagulation, in ihren Salzen erst auf Zusatz von Essigsäure.

Bemerkenswert ist, wie ich wiederholt bei der Ausführung dieser Reaktion beobachtet habe, dafs die Eiweifslösung zur Entscheidung

der Frage, ob ein metaphosphorsaures Salz Pyrophosphat beigemengt enthält, unter Umständen ganz unzuverlässig sein kann. Fügt man nämlich in einem solchen Falle der Phosphatlösung Eiweifs und Essigsäure hinzu, wodurch nur bei Anwesenheit von Metaphosphorsäure eine weifse Fällung entstehen soll, so müfste vor allem erst konstatiert werden, ob freies Alkali bezw. ein Überschufs an Alkalisalz vorhanden ist. Diese Prüfung wird deshalb notwendig, weil die essigsauren Alkalien allein schon, wie mich verschiedene Versuche belehrt haben, in Eiweifslösungen weifse Fällungen hervorbringen, die von einer Koagulation nicht zu unterscheiden sind. Es empfiehlt sich daher bei der Anwendung des Eiweifses zur Erkennung der Metaphosphorsäure grofse Vorsicht, und es erscheint zweckmäfsig, die Reaktion stets so auszuführen, dafs man zu der Eiweifslösung nur einen Tropfen der verdünnten Metaphosphatlösung zutropfen läfst und niemals umgekehrt verfährt.

Um in einer Metaphosphatlösung Pyrophosphorsäure nachzuweisen, eignet sich nach v. Knorre[1] eine Lösung von Zinkacetat: Zinkortho- und -metaphosphat sind in Essigsäure leicht löslich, während Zinkpyrophosphat völlig unlöslich ist.

Ein aufserordentlich scharfes Reagens, welches die geringsten Spuren von Pyrophosphat neben Metaphosphat anzeigt, ist das Fremysche Luteokobaltchlorid, auf welches C. D. Braun[2] zuerst in dieser Beziehung aufmerksam gemacht hat. Fügt man zu einer verdünnten Lösung von pyrophosphorsaurem Alkalisalz tropfenweise eine Lösung von Luteokobaltchlorid hinzu, so erhält man sofort einen blassen rötlich-gelben Niederschlag, der ein Aggregat zarter, kleiner, glänzender Krystallfilter bildet und in seiner wolkenartigen Beschaffenheit dem Jodblei ähnlich ist. Nach den Angaben von Braun ist $^1/_{3300}$ an Alkali gebundene Pyrophosphorsäure neben Meta- und Orthosalz noch nachweisbar.

Über wenige Verbindungen sind die Angaben so widersprechend wie über die Zusammensetzung dieses Niederschlages. Braun[3] gab dem lufttrockenen Salze die Formel:

$$3(Co_2 . 12\,NH_3 . O_3)\,5P_2O_5 . 40\,H_2O$$

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **1892**, 639.

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **3** (1864), 468.

[3] „Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen", Göttingen 1862, S. 43.

und betrachtete dasselbe als ein Doppelsalz von Ortho- und Metaphosphat:

$$2[(Co_2.12NH_3).2PO_4.8H_2O] + (Co_2.12NH_3)6PO_3.24H_2O.$$

Dafs diese Zusammensetzung nicht richtig sein kann, geht schon daraus hervor, dafs das Salz zweifellos ein Pyrophosphat ist und, was die qualitative Untersuchung leicht dartut, weder Ortho- noch Metaphosphorsäure enthält, wie auch eine solche Zersetzung der Pyrophosphorsäure in kalter, neutraler Lösung ohne jede Analogie ist.

Spätere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind von GIBBS,[1] VORTMANN,[2] PORUMBARU[3] und JÖRGENSSEN[4] gemacht worden. Nach letzterem hat das Salz eine dem entsprechenden Roseosalz[5] analoge Zusammensetzung:

$$(Co_2.12NH_3).2P_2O_7Na.23H_2O.$$

Für meine Untersuchungen war es von Wichtigkeit, auch quantitativ den Gehalt von Pyrophosphat in Metaphosphaten ermitteln zu können. Die Formel des durch Luteokobaltchlorid in Pyrophosphatlösungen erhaltenen Niederschlages war für meine Zwecke gleichgiltig, vorausgesetzt, dafs seine Zusammensetzung eine konstante und die Fällung eine quantitative ist. Um dies zu ermitteln, wurde eine Pyrophosphatlösung von bekanntem Gehalt untersucht. Da das Luteopyrophosphat in starkem Ammoniak unlöslich ist, wurde die Pyrophosphatlösung unter Zusatz von Ammoniak mit überschüssigem Luteokobaltchlorid versetzt, der entstandene Niederschlag nach dem Absetzen abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen, auf dem Filter in heifser Ammoniumkarbonatlösung gelöst und die erhaltene Lösung bei einer Temperatur von 50—60° mit einer Stromdichte von 0.5—1 Amp. elektrolysiert. Die Spannung betrug durchschnittlich ca. 5 Volt. Die letzten Reste des Kobalts lassen sich schwierig aus der Lösung entfernen, weshalb gegen Ende des Versuches die Stromstärke erhöht werden mufs.

---

[1] *Proc. Am. Acad.* **11** (1876), 29.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1878**, 2181.
[3] *Compt. rend.* **93** (1881), 342.
[4] *Journ. prakt. Chem.*, N. F. **35** (1887), 438.
[5] *Journ. prakt. Chem.*, N. F. **23**, 254; N. F. **31**, 86.

1000 ccm Lösung enthielten 9.9530 g $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$,
1000 ccm Lösung = 9.9530 g $Na_4P_2O_7$ entsprechen 3.1661 g P_2O_5,
50 ccm Lösung = 0.4977 g $Na_4P_2O_7$ entsprechen 0.1583 g P_2O_5.

I. 50 ccm Lösung ergaben 0.0646 g Co,
II. 50 ccm Lösung ergaben 0.0640 g Co.

Mittel aus den beiden Bestimmungen:

50 ccm Lösung entsprechen 0.0643 g Co,
50 ccm Lösung = 0.1583 g P_2O_5 ergaben 0.0643 g Co,
1 g P_2O_5 entspricht demnach 0.3975 g Co.

Die Analysenresultate zeigen, dafs der Kobaltgehalt des durch Luteokobaltchlorid in Pyrophosphatlösungen erhaltenen Niederschlages ein konstanter ist.

Versuche einer quantitativen Trennung des Pyrophosphates von Metaphosphat auf Grund dieser Methode gelangen nicht, da der Niederschlag des Luteopyrophosphates stets Metaphosphat zurückhielt; auf die Mitteilung der Analysenresultate wird deshalb verzichtet.

Die einzelnen Modifikationen der Metaphosphorsäure sind durch folgende Eigenschaften bezw. Reaktionen gekennzeichnet:

Die Monometaphosphate sind unlösliche, nicht krystallisierte Salze.

Die Trimetaphosphate und die Tetrametaphosphate (Fleitmanns Dimetaphosphate) sind durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Ihre löslichen Salze lassen sich durch das Verhalten gegen Chlorbaryum und Bleinitrat unterscheiden:

Trimetaphosphate geben nach Fleitmann mit Lösungen von Baryumchlorid und Bleinitrat keine Fällungen,

Tetrametaphosphate geben dagegen weifse Niederschläge.

Die Hexametaphosphate sind amorphe Salze von glasiger Beschaffenheit. Ihre Lösungen geben mit Metall- und Erdalkalimetall-Salzen teils voluminöse, flockige Niederschläge, teils gallertartige Abscheidungen.

Resultate.

I. Fleitmanns Dimetaphosphate sind auf Grund der Ostwald-Waldenschen Valenzregel als Tetrametaphosphate anzusehen; die Bestimmung der Überführungszahlen des Natriumsalzes bestätigt die Richtigkeit der ermittelten Leitfähigkeitswerte.

II. Aus den unlöslichen Metallsalzen dieser Metaphosphorsäuremodifikation läfst sich — entgegen der Annahme Fleitmanns und Glatzels — durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff die freie Säure herstellen, vorausgesetzt, dafs sich das Salz in staubfeinem Zustande befindet und die Einwirkung eine möglichst intensive ist.

III. Beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Bleioxyd entstehen je nach dem Grad der Erwärmung zwei verschiedene Metaphosphate.

IV. Das erste, das beim Erhitzen bis 400° entsteht, enthält die Metaphosphorsäure in derselben Modifikation wie die Tetrametaphosphate. Dieses Salz kann als geeignetstes Ausgangsmaterial zur Herstellung der löslichen Salze angesehen werden, da es sich bedeutend leichter als die übrigen Metallsalze mit Schwefelalkalien umsetzt.

V. Das zweite Salz (Fleitmanns Tetrametaphosphat), das beim Erhitzen über 400° und nachfolgendem Schmelzen entsteht, liefert durch Umsetzung mit Schwefelnatrium ein lösliches Salz, das in seiner physikalischen Beschaffenheit, seinen Reaktionen sowie den Werten für das elektrische Leitvermögen am meisten Übereinstimmung mit dem bisher als Hexametaphosphat bezeichneten Salze zeigt.

Wegen der geringen Beständigkeit dieses Salzes in wässeriger Lösung läfst sich aus der Differenz Δ der Leitfähigkeitswerte kein Schlufs auf die Wertigkeit der in ihm enthaltenen Säure ziehen.

VI. Die Lösungen des Hexametaphosphates verwandeln sich — nicht ohne Bildung von Pyrophosphat — in Orthophosphat.

VII. Eine quantitative Trennung von Pyrophosphat und Metaphosphat ist mit Hilfe von Luteokobaltchlorid nicht möglich.

Die vorstehende Arbeit wurde im Elektrochemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin im Sommersemester 1901 begonnen und im Wintersemester 1902/3 zu Ende geführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. v. Knorre, welcher die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für seine wertvollen Ratschläge aus.

Verbindlichsten Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. W. Müller für die Ausführung der krystallographischen Bestimmung. Auch den Herren Assistenten Dr. Fr. Peters und Dr. K. Arndt danke ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Berlin-Charlottenburg, Elektrochem. Laboratorium d. Kgl. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1903.

Über die Legierungen des Quecksilbers.

Von

N. A. Puschin.[1]

Mit 20 Figuren im Text.

Trotz der ziemlich umfangreichen Literatur, welche die Legierungen des Quecksilbers mit anderen Metallen behandelt, ist die chemische Natur derselben noch nicht vollständig aufgeklärt. Dank der Arbeiten von Merz und Weith,[2] Berthelot,[3] Maey,[4] Kerp,[5] der neuesten Untersuchungen von Kurnakoff[6] und vieler anderer ist jedoch unzweifelhaft erwiesen, dafs die Amalgame der Alkalimetalle eine Reihe wohldefinierter chemischer Verbindungen darstellen. Ohne in die nähere Besprechung dieser Arbeiten einzutreten, sei nur darauf hingewiesen, dafs die in denselben ausgesprochene Vermutung über die Existenz definierter chemischer Verbindungen zwischen Quecksilber und den Alkalimetallen auf triftigen Erwägungen beruht und dafs verschiedene Autoren ziemlich übereinstimmend die Zusammensetzung dieser Verbindungen angeben. Auf diese Weise ist z. B. die Existenz folgender Verbindungen sichergestellt:

1. $\left.\begin{matrix}\mathrm{Li}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{Hg_5}$ 2. $\left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{Hg_2}$ 3. $\left.\begin{matrix}\mathrm{Li}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{Hg}.$

---

[1] Ins Deutsche übertragen von M. Koss, nach dem vom Verf. eingesandten Separatabzuge „*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 856—904.

[2] Merz und Weith, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1881), 1438.

[3] Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* [5] **18** (1879), 433. 442.

[4] Maey, *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 119.

[5] Kerp, *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 284.

[6] Kurnakoff, *Z. anorg. Chem.* **23**, 439.

Ganz anders liegt die Sache bei den Legierungen des Quecksilbers mit den Schwermetallen. Zwar sind auch hier eine Reihe bestimmter chemischer Verbindungen beschrieben; doch bestehen über ihre Zusammensetzung zwischen den verschiedenen Autoren, oft sogar bei Anwendung der gleichen Untersuchungsmethoden, wesentliche Widersprüche.

Da die vorliegende Untersuchung sich mit der chemischen Natur der Legierungen des Quecksilbers mit Schwermetallen beschäftigt, und da die dabei erhaltenen Ergebnisse den Behauptungen einiger früherer Forscher direkt widersprechen, so schien es uns zweckmäfsig, vorher alles anzuführen, was bis jetzt über diesen Gegenstand bekannt ist.

Schon im Jahre 1848 zeigte Crookewitt,[1] der seine Amalgame durch Eintragen geschmolzener Metalle in erwärmtes Quecksilber darstellte, dafs man bei Abpressen des flüssigen Teiles durch Gemsleder folgende Verbindungen erhalten kann:

$AuHg$, $AgHg_4$, $BiHg$, $PbHg$, Cd_2Hg_5, Sn_5Hg_3, Hg_2Zn_3 (?)
$AgHg_3$
$AgHg_2$
Ag_5Hg_{16}.

Durch Auflösen von Zn und Pb in Quecksilber und durch Abpressen des überschüssigen Quecksilbers erhielt Joule[2] (1850) die Verbindungen $HgZn_2$ und $HgPb_2$,[3] aufserdem elektrolytisch Hg_3Pb_2.

Bauer[4] (1871) behandelte eine Legierung von 2 Teilen Pb und 1 Teil Hg zuerst mit Essigsäure und dann mit Kohlensäure; die Analyse des Rückstandes ergibt für denselben die Formel einer bestimmten chemischen Verbindung Hg_3Pb_2.[5]

---

[1] Crookewitt, *Journ. prakt. Chem.* **45** (1848), 87; *Jahresbericht* **1847** bis **1848**, 393.

[2] Joule, *Soc.* [2] **1**, 378; *Chim. Gazz.* **1850**, 399; Dammer, II, 2, 939—40.

[3] Um die Verbindung $HgPb_2$ zu erhalten, schlägt Joule vor, das Amalgam mäfsig abzupressen.

[4] Bauer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **4** (1871), 449.

[5] Es sei an dieser Stelle auf die analogen Erscheinungen bei den Legierungen Ag + Au hingewiesen, wo von vielen Forschern im Gegensatz zum obigen die Nichtexistenz bestimmter chemischer Verbindungen nachgewiesen ist: die das Silber leicht lösende Salpetersäure löst dessen Legierungen mit Gold umso schwieriger, je mehr Gold dieselben enthalten; in den mehr als 3 % Gold enthaltenden Legierungen ist schliefslich das Silber der Einwirkung der Salpetersäure sehr schwer zugänglich.

De Souza[1] erhitzte Amalgame in den Dämpfen von Schwefel, Quecksilber und Diphenylamin; indem er das dabei unverflüchtigt gebliebene Quecksilber als chemisch gebunden annahm, erhielt er Verbindungen von folgender Zusammensetzung:

Au_9Hg, $Ag_{13}Hg$, $Cu_{16}Hg$, Pb_8Hg, K_2Hg, Na_3Hg[2]
Au_8Hg $Ag_{11}Hg$ $Cu_{14}Hg$
Ag_8Hg.

Als E. Wiedemann[3] einige Unregelmäfsigkeiten bei der Abkühlung der Amalgame HgSn und $HgSn_2$ beobachtete, zog er daraus den Schlufs, dafs Sn und Hg bestimmte chemische Verbindungen geben müssen.

Ebenso hält C. Weber[4] das 12%ige Zinnamalgam ($SnHg_5$) für eine bestimmte chemische Verbindung, da dasselbe bei 80° einen Sprung in dem elektrischen Leitungsvermögen zeigt.[5]

Andererseits kam Schüz[6] nach der Untersuchung der spezifischen Wärme der Erstarrungs- und Schmelzungserscheinungen bei den Amalgamen zur Ansicht, dafs Zn und Pb am wahrscheinlichsten bestimmte chemische Verbindungen mit Quecksilber bilden nämlich Zn_2Hg und Pb_7Hg_2 (oder Pb_6Hg_2). Zinn dagegen soll zur Bildung bestimmter Verbindungen mit Quecksilber nicht neigen.

---

[1] de Souza, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1875**, 1616; **1876**, 1050.

[2] Merz und Weith, (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **1881**, 1438) kamen jedoch, nach Wiederholung der Arbeit von Souza im Jahre 1881, zu anderen Resultaten. Sie zeigten namentlich, dafs die Legierungen des Quecksilbers mit Cu, Zn, Pb, Cd, Bi, Sn beim längeren Erhitzen ihr gesamtes Quecksilber schon bei der Siedetemperatur des Quecksilbers abgeben; die Quecksilberlegierungen von Au und Ag halten kleine Spuren von Quecksilber, die Natrium-Kalium-Amalgame dagegen sogar in Schwefeldämpfen den gröfsten Teil des in ihnen enthaltenen Quecksilbers — ca. 80—90% — zurück. Hieraus schliefsen sie, dafs blos Alkaliamalgame unzweifelhaft als chemische Verbindungen aufzufassen seien. In Betreff der übrigen untersuchten Amalgame, tragen sie Bedenken, sie als bestimmte chemische Verbindungen zu betrachten.

[3] E. Wiedemann, *Wied. Ann.* **3** (1878), 237.

[4] C. L. Weber, *Wied. Ann.* **23** (1884), 447.

[5] Es sei hier darauf hingewiesen, dafs wie aus den in vorliegender Arbeit angeführten Tabellen ersichtlich ist, für das 12%ige Zinnamalgam der Übergangspunkt aus der flüssigen in die feste Phase genau bei 80° liegt; es ist deshalb wohl möglich, dafs der Sprung in dem elektrischen Leitungsvermögen des Amalgams nicht auf Vorgänge chemischer, sondern physikalischer Natur zurückzuführen ist.

[6] Schüz, *Wied. Ann.* **46** (1892), 177.

Für Kadmiumamalgame ist die Angabe von Stromeyr[1] von grofsem Interesse, dafs das Amalgam Hg_2Cd (eine bestimmte chemische Verbindung) ein gröfseres spezifisches Gewicht als Quecksilber selbst besitzt. Schumann,[2] der diese Angabe zu prüfen versuchte, konnte dieselbe jedoch nicht bestätigen; als er aber mittels des Dilatometers die Volumänderung der Bleiamalgame beim Erwärmen und Erkalten untersuchte, schlofs er auf die Existenz der Verbindungen: HgPb, HgCu, HgCd, Hg_2Cd, Hg_5Cd_2.

Bachmetjeff,[3] der die spezifische Wärme und die thermoelektrischen Eigenschaften der Wismutamalgame studierte, behauptete die Existenz der Verbindungen $BiHg_{38}$ oder $BiHg_{40}$; von Kadmiumamalgamen, deren spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoëffizient genau untersucht wurden, gibt er die Verbindungen Hg_3Cd_4 und Hg_4Cd an.

Kerp und Böttger,[4] die im Jahre 1900 die festen Phasen verschiedener Amalgame analysierten (die flüssigen Phasen wurden abgesaugt), erhielten neben anderen definierten chemischen Verbindungen auch eine der Zusammensetzung Cd_2Hg_7.[5]

Schon aus dieser kurzen, aber übersichtlichen Darstellung ist zu ersehen, wie grofs die Zahl der von verschiedenen Forschern angegebenen chemischen Verbindungen unter den Legierungen des Quecksilbers mit Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Cu, Ag, Au ist. Es sind dies die in folgender Tabelle verzeichneten:

Au	Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	Pb	Bi
$AuHg_4$	$AgHg_4$	$Cu_{14}Hg$	Zn_2Hg	$CdHg_4$	$SnHg_5$(?)	$PbHg_2$	$BiHg_{38}$
Au_8Hg	$AgHg_3$	$Cu_{16}Hg$	Zn_3Hg_2	Cd_2Hg_7	Sn_3Hg_5	PbHg	Bi_2Hg
Au_9Hg	$AgHg_2$			Cd_2Hg_5	SnHg	Pb_2Hg_3	
	Ag_5Hg_{16}			$CdHg_2$	oder } ?	Pb_2Hg	
	Ag_8Hg			Cd_4Hg_3	Sn_2Hg	Pb_6Hg_2	
	$Ag_{11}Hg$					Pb_8Hg	
	$Ag_{13}Hg$						

[1] Schumann, *Wied. Ann.* **43** (1891), 105; vergl. Graham-Otto u. Michaelis, *Anorg. Chem.* **3**, 1157.

[2] Schumann, *Wied. Ann.* **43** (1891), 101.

[3] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* Phys. Abtlg. **25** (1893), 115. 253. **26** (1894), 265.

[4] Kerp u. Böttger, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 1.

[5] Die Existenz dieser Verbindung dürfte kaum sicher erwiesen sein; denn wenn man die in der Arbeit von Kerp und Böttger enthaltenen Tabellen und Diagramme prüft und von den 2 Analysen, die sie bei den Versuchen bei 0°

Die Bedeutung der vorliegenden Tabelle wird, abgesehen von den bisher angeführten Gründen, noch weiter durch die Arbeit von Mazotto[1] (1892—93) herabgesetzt, in der u. a. darauf hingewiesen wird, dafs bei den Pb, Sn, Cd-Amalgamen während der Erstarrung die Temperatur allmählich sinkt und über $+20^0$ kein definierter Erstarrungspunkt mehr existiert. Dasselbe wurde auch von dem schon oben zitierten Bachmetjeff experimentell bestätigt, dem jedoch die tiefere Bedeutung dieser Erscheinung wohl entgangen ist.

Es sei ferner noch auf eine neuere Arbeit von Richards und Lewis[2] hingewiesen, in der die Verfasser die elektromotorische Kraft zwischen einem mit Metall gesättigten Zink-Kadmiumamalgam und reinen Metallen untersuchten und sehr niedrig fanden.

Diese letzten beiden Tatsachen lassen sich schwer in Einklang bringen mit der Vorstellung von dem Vorhandensein definierter chemischer Metallquecksilberverbindungen, und es erwies sich deswegen als notwendig, die Frage nach der Existenz wirklicher chemischer Verbindungen von Schwermetallen und Quecksilber, eventuell nach der Art dieser Verbindungen, nochmals experimentell zu behandeln.

Die Lösung dieser Frage läfst sich dabei entweder direkt auf analytischem Wege, durch Absaugen der flüssigen Phase und Analyse der zurückgebliebenen festen Phase, oder indirekt — durch physikalisch-chemische Methoden — bewirken.

Von der ersten analytischen, anscheinend natürlichsten Methode wurde in Anbetracht der damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten Abstand genommen; diese Ansicht teilen auch alle übrigen Forscher, welche diese Methode bei den Amalgamuntersuchungen anzuwenden versuchten. So meint Ogg:[3] „Das Quecksilber haftet an dem Amalgam, und es ist unmöglich, durch Filtrieren das Amalgam von überschüssigem Quecksilber zu befreien.“ Ebenso äufsern sich

---

anführen, nicht die mit 13.3 % (der Versuch dauerte 24 Stunden), sondern die mit 12.50 % (der Versuch dauerte 60 Stunden) als richtig annimmt, so ergibt sich nicht mehr mit voller Sicherheit, dafs die Kurve für die feste Phase geradlinig verläuft, wie es die Autoren annehmen, sondern dafs sie für das gesamte von ihnen untersuchte Gebiet der festen Phase eine gebrochene Linie darstellt.

[1] Mazotto, *Estratto d. Atti d. Istituto Veneto* [7] **4** (1892—93), 1311—1527; Refer. *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 572.

[2] Richards u. Lewis, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 1.

[3] Ogg, *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 301.

Kerp und Böttger, die sich viel mit den Amalgamen beschäftigt haben: „Die krystallisierten Amalgame besitzen beim Absaugen des flüssigen Teiles sogar bei sehr starken Abpressungen in so hervorragendem Grade die Fähigkeit, Mutterlauge oder Quecksilber festzuhalten, dafs es nur selten gelingt, dieselben von der Mutterlauge vollständig zu befreien; ein Umstand, der, verbunden mit dem hohen spezifischen Gewicht des Quecksilbers, die Ergebnisse der Analyse jeder Zuverlässigkeit beraubt".[1]

Von den zur Zeit bei den Untersuchungen über Legierungen zur Verwendung kommenden physikalischen Methoden sind zweifellos folgende als die genauesten und empfindlichsten zu betrachten:

1. Die Bestimmung der Schmelzungskurve; 2. die Untersuchung der Mikrostruktur; 3. die Bestimmung der elektromotorischen Kraft.

Sämtliche Methoden wurden mit grofsem Erfolg von einer ganzen Reihe von Analytikern, wie z. B. von Le Chatelier, Gautier, Charpy, Heycock, Neville, Kurnakoff, Laurie, Herschkowitz und anderen angewandt und auch in der vorliegenden Arbeit den Untersuchungen zu Grunde gelegt.

Kapitel I.

Über die Schmelzbarkeit der Legierungen des Quecksilbers mit Zn, Cd, Bi, Pb und Sn.

Die Legierungen von Quecksilber mit Sn, Bi, Cd, Pb, Zn wurden entweder durch Lösen der entsprechenden Metalle in schwach erhitztem Quecksilber, oder durch Eintragen des Quecksilbers in das geschmolzene Metall dargestellt. Um die Legierungen möglichst langsam und gleichmäfsig abzukühlen, wurde der Tiegel auf einer Asbestunterlage in einen Tonzylinder gestellt, dessen Boden mit einer Öffnung für den Brenner versehen war. Während der Abkühlung wurde die Öffnung mit Asbest geschlossen, um die Zirkulation der Luft innerhalb des Zylinders zu verhindern. Der Tonzylinder war oben mit einer Asbestscheibe bedeckt, der Tiegel aber wurde mit einem Deckel versehen, in dem sich ein Loch für das in

[1] Dadurch läfst sich auch die Tatsache erklären, dafs mittels einer und derselben Methode Crookewitt die Verbindung Hg_2Zn_3 und Joule die Verbindung $HgZn_2$ erhalten konnten (Differenz 6.6 %).

$^1/_2$ Grade geteilte Thermometer befand; dies ermöglichte es, die Temperaturablesung mit einer Genauigkeit bis zu $^1/_4$ Grad auszuführen. Um die Legierungen vor Oxydation zu schützen, wurden sie während der ganzen Versuchsdauer unter einer Schicht von Paraffin oder flüssigem Vaselin gehalten.

In den nachfolgenden Tabellen sind die nach der Schmelzmethode erhaltenen Resultate für die Legierungen des Hg mit Sn, Bi, Cd, Pb und Zn verzeichnet.

Tabelle 1.

Die Legierungen des Quecksilbers mit Zinn.

Versuch Nr.	1 Gehalt an Hg in Atomprozenten	2 Temperat. bei beginnender Krystallisation in °	Bemerkungen
Die Schmelztemp. d. Sn = 231.5			
1	0.7	229.4	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 3.0
2	1.7	227	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 2.7
3	3.0	224	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 2.6
4	4.8	221	
5	6.3	218.25	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 2.2
6	7.8	215.5	
7	10.0	211.75	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 2.2
8	12.1	207.5	
9	16.2	199.75	Die theoretische Atomerniederung des Zinns $= \frac{0.0198 \times (504.5)^2}{13.314 \times 118.5} = 3.2$
10	20.0	192.5	
11	23.5	185.25	
12	26.4	180.0	
13	30.9	170.5	
14	33.2	166.0	
15	36.2	159.25	
16	40.0	152.0	
17	45.7	140.5	
18	50.0	132.25	
19	54.6	122.75	
20	58.2	117.5	
21	60.1	114.0	
22	63.8	108.0	
23	66.7	105	
24	68.2	102	
25	69.2	101.5	
26	71.5	98	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	1 Gehalt an Hg in Atomprozenten	2 Temperat. bei beginnender Krystallisation in °	Bemerkungen
27	73.3	97	
28	74.6	93.5	
29	80.0	88.75	
30	87.4	81.5	
31	91.5	ca. 75.0	
32	93.2	ca. 72.0	
33	94.6	ca. 65.0	
34	97.4	ca. 45.0	
35	99.2	unterhalb 25.0	

Tabelle 2.

Legierungen des Quecksilbers mit Wismut.

Versuch Nr.	1 Gehalt an Hg in Atomprozenten	2 Temperat. bei beginnender Krystallisation in °	Bemerkungen
Die Schmelztemp. d. Bi = 265.5			
1	2.7	261.75	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 2.2
2	6.2	254.0	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 2.3
3	10.0	245	
4	12.1	240.5	
5	15.7	233	
6	20.0	224	Die theoretische Atomerniederung des Wismuts $= \frac{0.0198 \times (540.5)^2}{12.5 \times 208.5} = 2.22$
7	22.3	219.25	
8	25.0	213.25	
9	28.9	205	
10	33.3	195.75	
11	36.3	189.5	
12	40.0	182.0	
13	45.0	169.5	
14	50.0	156.75	
15	56.0	142.75	
16	60.0	133.75	
17	64.2	125.0	
18	66.7	117.25	
19	68.6	113.0	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	1 Gehalt an Hg in Atomprozenten	2 Temperat. bei beginnender Krystallisation in °	Bemerkungen
20	73.0	104.5	
21	76.2	98.0	
22	79.4	90.0	
23	83.7	81.75	
24	89.4	68.0	
25	93.3	ca. 56.0	
26	95.8	ca. 44.0	
27	97.5	ca. 32.0	
28	98.6	+18.0	

Tabelle 3.

Die Legierungen des Quecksilbers mit Blei.

Versuch Nr.	1 Gehalt an Hg in Atomprozenten	2 Temperat. bei beginnender Krystallisation in °	Bemerkungen
Die Schmelztemp. d. Pb = 327.75			
1	2.6	318.5	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 3.6
2	6.3	305.25	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 3.8
3	11.0	288.0	
4	16.6	267.5	
5	22.6	247.0[1]	[1] Bei 225—220° wird die Legierung breiartig. Die vollständige Erstarrung liegt unterhalb 215—210°
6	24.5	241.0	
7	27.0	232[2]	[2] Bei 205° ist d. Legierung noch breiartig. Die vollständige Erstarrung liegt unterhalb 195—190°
8	29.9	222.75	
9	33.33	212.0[3]	[3] Bei 175—170° ist d. Legierung breiartig. Die vollständige Erstarrung liegt unterhalb 150°
10	35.8	204	
11	39.8	191.5	
12	40.6	189.5	
13	44.1	179	
14	46.2	ca. 174	
15	50.0	162.5	
16	52.6	155.5	Die theoretische Atomerniederung des Bleis $= \frac{0.0198 \times (600.75)^2}{5.858 \times 206.9} = 5.9$
17	54.7	149.5	
18	60.0	137	
19	63.5	129.5	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	1 Gehalt an Hg in Atomprozenten	2 Temperat. bei beginnender Krystallisation in °	Bemerkungen
20	66.7	123.5	
21	68.4	120.25	
22	70.8	116.75	
23	75.0	110.5	
24	79.9	104.5	
25	83.0	101	
26	86.4	96.75	
27	89.7	90.75	
28	92.7	ca. 84	
29	95.0	ca. 71	
30	96.7	ca. 50	
31	98.2	unter 23	

Tabelle 4.

Legierung des Quecksilbers mit Kadmium.

Versuch Nr.	1 Gehalt an Hg in Atomprozenten	2 Temperat. bei beginnender Krystallisation in °	Bemerkungen
Die Schmelztemp. d. Cd = 321.25			
1	1.7	316.25	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 2.9
2	3.8	310.0	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 3.0
3	7.8	297.0	
4	12.5	281.0	
5	17.7	261.75	
6	22.6	243.5	
7	28.0	222.0	
8	30.4	212.75	
9	31.6	207.5	
10	33.3	200	Die Temperatur der beginnenden Krystallisation ist nur unscharf zu bestimmen
11	33.5	199.25	
12	34.3	196.0	
13	35.3	192.0	
14	36.4	187	
15	37.5	183.75	Die Temperatur der beginnenden Krystallisation ist sehr scharf kenntlich
16	38.4	181	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	1 Gehalt an Hg in Atomprozenten	2 Temperat. bei beginnender Krystallisation in °	Bemerkungen
17	38.9	179	
18	39.4	178	Die Temperatur der beginnenden Krystallisation ist sehr scharf kenntlich
19	40.0	176.5	
20	43.4	166.5	
21	47.7	154.5	
22	51.8	143.75	
23	56.8	129.5	Die theoretische Atomerniederung des Kadmiums $= \frac{0.0198 \times (594.25)^2}{112 \times 13.66} = 4.6$
24	62.3	114.5	
25	66.6	102.5	
26	71.2	89.25	
27	75.0	78.25	
28	77.5	70.50	
29	80.0	62.5	
30	83.4	51.25	
31	86.4	40.5	
32	88.9	31.0	
33	92.8	+12.5	
34	95.8	−6.0	
35	96.6	−11.0	

Tabelle 5.

Die Legierung des Quecksilbers mit Zink.

Versuch Nr.	1 Gehalt an Hg in Atomprozenten	2 Temperat. bei beginnender Krystallisation in °	Bemerkungen
Die Schmelztemp. d. Zn = 419			
1	5.1	396	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 4.7
2	10.6	372	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 5.0
3	15.1	354	Atomare Erstarrungspunkterniedr. = 5.1
4	17.5	342.5	Die theoretische Atomerniederung des Zinks $= \frac{0.0198 \times (692)^2}{28.13 \times 65.4} = 5.1$
5	20.4	334	
6	22.8	325.75	
7	25.0	317	
8	29.5	300	
9	33.3	285	Die Legierung erstarrt vollständig unterhalb 200°
10	36.8	274.5	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	1 Gehalt an Hg in Atomprozenten	2 Temperat. bei beginnender Krystallisation in °	Bemerkungen
11	40.0	262.25	
12	43.9	246.75	
13	47.3	233.5	
14	50.0	223.75	
15	53.6	209.75	
16	56.8	196.75	Die Legierung erstarrt vollständig unterhalb 100°
17	60.0	184.0	
18	62.9	172.25	
19	66.6	155.0	
20	71.4	134.75	Die Legierung erstarrt vollständig unterhalb 70°
21	74.9	120	
22	78.5	103.5	
23	82.0	88.25	
24	85.8	72.0	
25	89.4	51.5	
26	91.6	ca. 36	
27	94.3	ca. +13	
28	97.4	ca. −41.5	Die Legierung erstarrt vollständig bei −42.5°

In Spalte 1 der Tabellen ist der Quecksilbergehalt der Legierungen in Atomprozenten angegeben, in Spalte 2 die Temperaturen der beginnenden Krystallisation (der erste Rudbergsche Erstarrungspunkt). Die Temperaturen der gänzlichen Erstarrung (zweiter Rudbergscher Punkt) sind aus weiterhin angeführten Gründen fast nirgends angegeben.

Ferner sind in den Tabellen die Atomerniederungen aus den Versuchen nach der Formel $k = \frac{100 \cdot \delta}{A \cdot B}$ berechnet, in der δ die gemessene Depression des Erstarrungspunktes A und B den Gehalt an beiden Metallen, in Atomprozenten ausgedrückt, bedeutet. Darunter steht die nach der Van't Hoffschen Formel $k = \frac{0.0198 \cdot T^2}{W \cdot A}$ berechnete Konstante; in dieser Formel bedeutet T die absolute Schmelztemperatur, W die latente Schmelzwärme, A das Atomgewicht des lösenden Metalls.

Die Werte von T und W sind:

		T	W
für	Sn	504.5	13.314
„	Bi	540.5	12.5
„	Cd	594.25	13.66
„	Pb	600.75	5.858
„	Zn	692.0	28.13

Ferner geben die Figuren 1 und 2 die auf Grund der Versuchsergebnisse konstruierten Kurven.

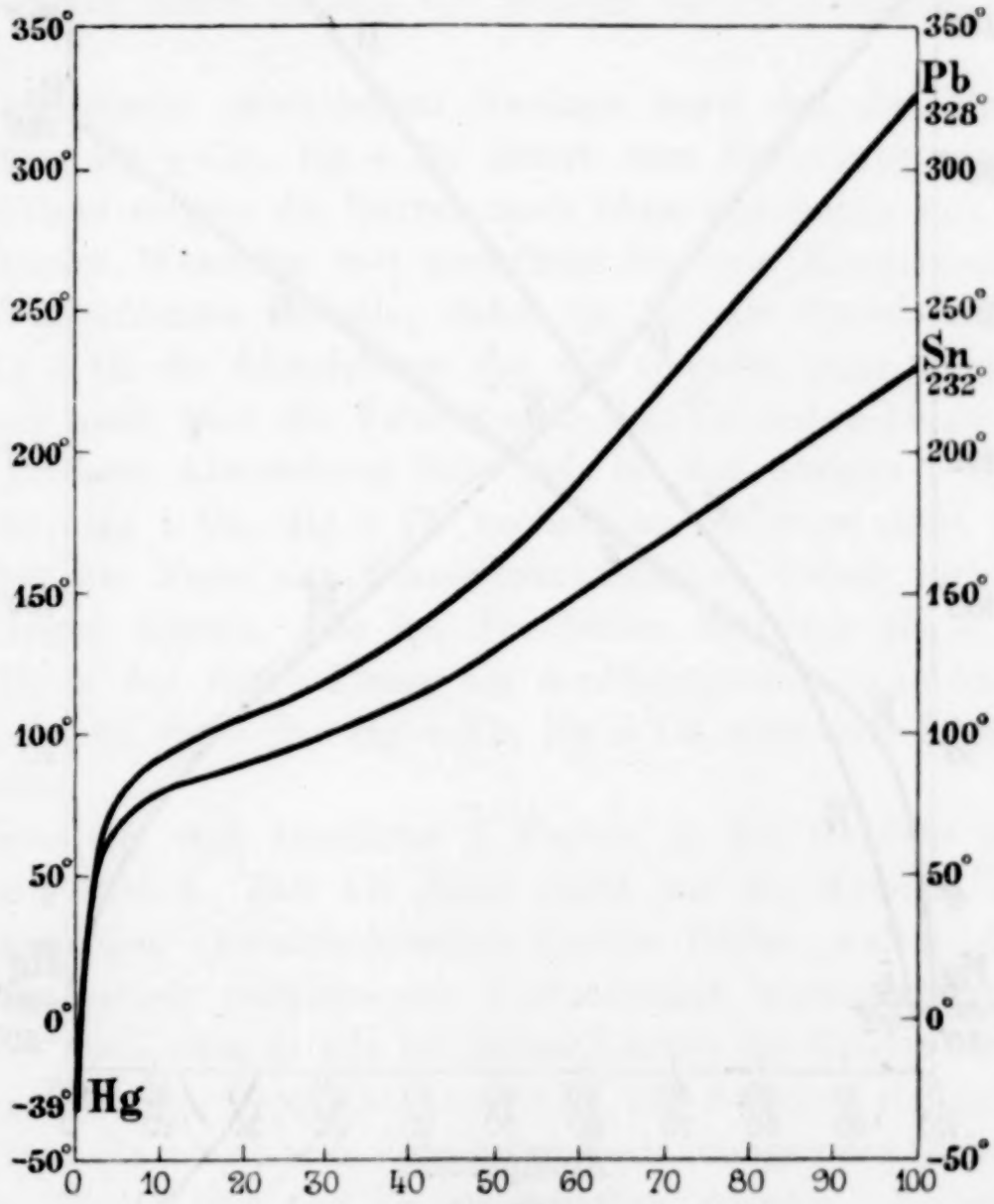


Fig. 1.

Vor der Diskussion der Schmelzpunktskurven sei zunächst daran erinnert, dafs, welche Gestalt auch die Kurven im einzelnen zeigen, sie stets im allgemeinen der im Laufe der letzten Jahre mit absoluter Sicherheit begründeten Gesetzmäfsigkeit folgen, nach

der die Schmelzpunktskurve eines binären Systems aus so viel einzelnen Zweigen besteht, als chemisch selbständige Individuen sich ausscheiden, einerlei, ob dieselben definierte

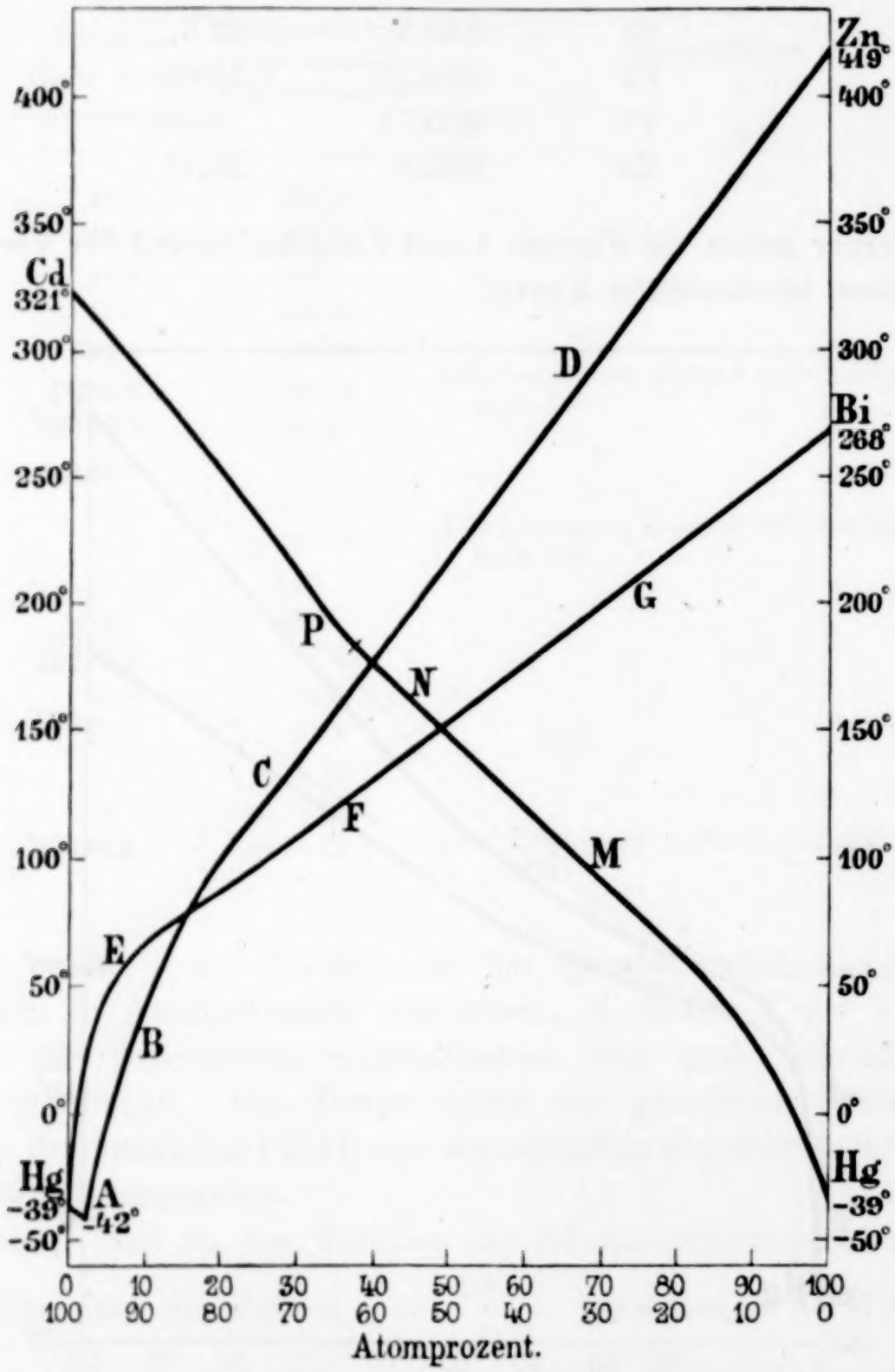


Fig. 2.

chemische Verbindungen, Elemente oder sogar allotrope Modifikationen der Elemente sind.

Tammann[1] zeigte bereits, dafs beim Auflösen von Sn, Bi, Cd,

[1] Tammann, *Zeitschr. phys. Chem.* **3**, 441.

Pb und Zn in Quecksilber nur Bi und Zn den Erstarrungspunkt des Quecksilbers etwas erniedrigen, Cd, Pb und Sn dagegen keine Depression verursachen, sondern sich schon bei Temperaturen oberhalb -39^0 — dem Erstarrungspunkte des Hg — aus der flüssigen Phase ausscheiden.

Wie aus Tabelle 5 und Figur 2 ersichtlich ist, besitzt die Kurve Hg + Zn in der Tat einen eutektischen Punkt bei ungefähr 4 Atomprozenten Zn; derselbe liegt bei -42.5^0.

Für das System Hg + Bi ist der eutektische Punkt nicht ermittelt worden, jedoch läfst sich aus Tabelle 2 deutlich schliefsen, dafs derselbe einem Gehalt von weniger als 14 Atomproz. Bi entspricht.

Von diesen eutektischen Punkten bezw. bei den Systemen: Hg + Sn, Hg + Cd, Hg + Pb direkt vom Erstarrungspunkte des Quecksilbers steigen die Kurven nach oben und ziehen sich alsdann nach kurzer Wendung fast geradlinig bis zum Erstarrungspunkte des entsprechenden Metalls; dabei ist für die Systeme Hg + Zn und Hg + Bi die Abweichung von der Geraden ganz unbedeutend und geht nicht über die Fehlergrenze des Versuches hinaus. Eine etwas gröfsere Abweichung läfst sich bei den übrigen 3 Systemen Hg + Sn, Hg + Cd, Hg + Pb beobachten. Hieraus läfst sich bei den über die Form der Schmelzpunktskurven bisher vorliegenden Erfahrungen folgern, dafs bei den beiden Systemen Hg + Zn und Hg + Bi in der festen Phase ein mechanisches Gemenge, bei den Systemen Hg + Sn, Hg + Pb, Hg + Cd eine feste Lösung sich abscheidet.

Jedenfalls sind sämtliche 5 Kurven in der Hinsicht einander ungemein ähnlich, dafs bei ihnen nicht nur die Maxima, sondern auch diejenigen charakteristischen Punkte fehlen, welche die Ausscheidungsgebiete verschiedener Verbindungen voneinander trennen.

Und doch wäre gerade bei diesen Kurven die Existenz mehrerer derartiger Übergangspunkte, angesichts der früheren vielfachen Angaben über die zahlreichen definierten Verbindungen des Quecksilbers mit Sn, Bi, Cd, Pb und Zn zu erwarten gewesen. Es sei ferner in Bezug auf die Natur und Verlauf der von mir untersuchten Quecksilberlegierungen darauf hingewiesen, dafs die Temperatur der vollständigen Erstarrung nur in den Endpunkten der Kurven und in den beiden oben angeführten eutektischen Punkten mit der Temperatur der beginnenden Krystallisation zusammenfallen, und dafs die Differenz zwischen diesen beiden Temperaturwerten in

einzelnen Kurvenpunkten sehr verschieden ist: in den im Verhältnis zu Quecksilber metallreichen Legierungen übersteigt diese Differenz, wie z. B. bei Cd + Hg, kaum den Wert von einigen Graden, während bei den quecksilberreicheren Legierungen dieser Wert bereits auf etliche 10 %, ja sogar bis auf 100 % steigt. Streng genommen ist es mittels des Quecksilberthermometers überhaupt kaum möglich, den totalen (2.) Erstarrungspunkt der Legierung mit Genauigkeit zu bestimmen.

Dieser angeblich mit dem Thermometer in kompakten Metallmassen abzulesende Übergangspunkt tritt bei keiner Kurve an keiner Stelle deutlich hervor; derselbe hängt mehr oder minder vom freien Ermessen des Beobachters ab und und stellt somit an sich eine willkürliche (möglicherweise auch imaginäre) Gröfse dar, weshalb er auch in die betreffenden Tabellen nicht aufgenommen wurde. Mit zunehmendem Quecksilbergehalt der Legierungen rückt dieser Punkt mehr und mehr nach unten, wie es Tabelle 3 und 5 ausdrücken.

In Wirklichkeit aber liegt der zweite Punkt für die Legierungen Hg + Zn, Hg + Bi im ganzen Verlauf der Kurve aller Wahrscheinlichkeit nach bei ihren eutektischen Punkten; für die Legierungen Hg + Sn, Hg + Pb und Hg + Cd (wenigstens für die linkte Hälfte der Kurve) fällt er auf den Erstarrungspunkt des Quecksilbers, d. h. auf −39°.

So fanden auch unlängst H. Fay und E. North[1] bei dem Bleiamalgam durch Abkühlung bis auf niedrige Temperaturen und Bestimmung des vollständigen Erstarrungspunktes mittels einer Thermometersäule, dafs in den Grenzen von reinem Quecksilber bis zu einem Gehalte von 65 % Pb der gesuchte Punkt stets bei −39°, d. h. bei dem Erstarrungspunkte des Quecksilbers liegt; hieraus folgt, dafs in den weniger als 65 % Pb enthaltenden Legierungen stets chemisch ungebundenes, reines Quecksilber vorhanden ist; in den mehr als 65 % enthaltenden Pb-Legierungen dagegen wurde der Erstarrungspunkt des reinen Quecksilbers nicht mehr beobachtet.

Die beiden Forscher erklären diesen Vorgang damit, dafs Quecksilber und Blei die chemische Verbindung Pb_2Hg bilden, die im Blei unter Bildung von isomorphen Gemischen löslich, dagegen ganz unlöslich im Quecksilber ist.

---

[1] Henry Fay and Edward North, On the nature of lead amalgams, Americ. chem. Journ. 1901, Vol. 25, p. 216.

Diese Erklärung scheint jedoch kaum stichhaltig zu sein. In der Tat weist die Abwesenheit der typischen Übergangspunkte auf der Schmelzkurve Pb + Hg (Fig. 1) im Zusammenhang mit dem Verlauf der Kurve deutlich darauf hin, dafs eine Legierung, die auf 66 Atomproz. Blei 33 Atomproz. Hg enthält, feste Lösungen, nicht nur mit Blei, sondern, im Gegensatz zu Fay und North, auch mit Quecksilber bildet. Ferner sehe ich keinen Grund dafür ein, die Abwesenheit des Punktes -39^0 in den Pyrometerangaben ausschliefslich durch die Existenz der Verbindung Pb_2Hg erklären zu müssen: Wird die isomorphe Mischung nicht von Pb_2Hg und reinem Blei, sondern auch von Blei und Quecksilber gebildet, so ist dadurch bei den bleireichen Legierungen diese Erscheinung des Ausfalles des Punktes -39^0 auf der Skala ebenso gut erklärt.

Dafs aber das Quecksilber mit Blei tatsächlich isomorphe Mischungen giebt, wird auch durch die beobachtete abnorme niedrige Atomdepression des Bleis (siehe weiter unten) bestätigt. Aufserdem darf nicht aufser Acht gelassen werden, dafs gerade in diesem Kurventeile (siehe Tabelle 6) die beobachteten Temperaturen der Krystallausscheidung und die theoretisch nach dem Mischungsgesetz aus den Schmelztemperaturen der Komponenten Quecksilber und Blei berechneten sich vollständig decken und eine etwaige Differenz in den meisten Fällen höchstens Dezimalbruchteile eines Grades betragen.

Diese Ergebnisse im Zusammenhang mit der betrachteten Schmelzkurve der Bleilegierungen mit Quecksilber zeigen, dafs Hg mit Pb nicht chemische Verbindungen, sondern nur feste Lösungen gibt.

Tabelle 6.

Legierungen des Pb + Hg.

Gehalt an Hg in Atomprozenten	Temp. der beginnenden Krystallisation		Differenz
	Beobachtet	Berechnet nach d. Mischungsgesetze	
2.6	318.5°	318.3	−0.2
6.3	305.25	304.6	−0.65
11.0	288	287.4	−0.6
16.6	267.5	266.7	−0.8
22.6	247	245	−2.0
24.5	241	239.85	−1.15

Die Kurve für die Legierung Hg + Sn stellt sozusagen ein Abbild derjenigen der Bleiamalgame dar, und hat man demzufolge hier dieselben Verhältnisse wie dort; natürlich müssen wir auch hier mit festen Lösungen rechnen, was für die Legierungen Hg + Sn, Hg + Pb und Hg + Cd unter anderem noch dadurch bewiesen wird, dafs in allen drei Fällen die beobachteten Atomdepressionen erheblich kleiner sind, als die theoretisch berechneten — ein Ergebnis, welches auf die Bildung von festen Lösungen schliefsen läfst.[1] Es sind:

	Atomare Gefrierpunktsdepression.	
	Berechnet	Bei der Auflösung von Quecksilber gefunden
Für Sn	3.2	2.7—2.6—2.2
„ Pb	5.9	3.6—3.8
„ Cd	4.6	2.9—3

Bei den Quecksilberlegierungen des Zn und Bi dagegen, die auch eutektische Punkte besitzen und bei welchen die durch sich kreuzende Geraden dargestellten Schmelzkurven (Fig. 2) eine unabhängig voneinander erfolgende Ausscheidung beider Metalle bei deren Übergang aus dem flüssigen Zustande in den festen vermuten läfst — entsprechen auch die durch Versuche ermittelten Atomdepressionen vollständig den theoretischen Anforderungen. Es sind demnach:

	Atomare Gefrierpunktsdepression.	
	Berechnet	Bei der Auflösung von Quecksilber gefunden
Für Bi	2.22	2.2—2.3
„ Zn	5.1	4.7—5.0—5.1

Die Kurve der Hg + Cd-Legierungen gehört der Form nach zu demselben Typus, wie die Kurven Hg + Sn und Hg + Pb, weicht aber von ihnen in folgendem ab: Bei 63 Atomprozent Cd hat sie einen Knick, der sie in zwei Abschnitte teilt. Dieses Resultat ergab sich auf Grund folgender Beobachtungen:

Bei der Ausscheidung der ersten Krystalle aus der flüssigen Legierung hört das Fallen des Thermometers, wie bekannt, einige Zeit auf. Diese Erscheinung ist schon von Rudberg beobachtet

[1] Van't Hoff, *Zeitschr. phys. Chem.* **5** (1890), 332.

worden. der sie durch die latente Schmelzwärme des im Überschusse befindlichen Metalls zu erklären suchte. Ostwald gab derselben nachträglich eine allgemeinere Erklärung: Der anfängliche Temperaturstillstand soll als Folge der Unterkühlung eingetreten sein, da die Ausscheidung der Kristalle in diesem Falle nur parallel mit der Temperaturerniedrigung erfolgen kann.

Das merkwürdige an dieser Erscheinung ist, dafs sie in der Mehrzahl der Fälle trotz aller Vorsichtsmafsregeln sich nicht vermeiden läfst.

Wie es scheint, liegt es an der Natur der betreffenden Substanz. So zeigen die schlecht krystallisierenden Körper einen sehr niedrigen Thermometerstand. Bei dem käuflichen, sehr schlecht krystallisierenden Kalium z. B. läfst sich bei der Erstarrung überhaupt kein Thermometerstillstand, sondern blofs eine erhebliche Verlangsamung des Temperaturrückganges wahrnehmen. Das vorzüglich krystallisierende Natrium dagegen und auch dessen noch besser krystallisierende Legierungen zeigen nicht nur einen Thermometerstillstand, sondern auch eine Temperatursteigerung, mitunter von einigen Graden. Ebenso finden auch bei den gut krystallisierenden Legierungen des Kaliums bei der ersten Ausscheidung dieselben Temperatursprünge nach oben statt. Dieser Zusammenhang zwischen Unterkühlung und der Krystallisationsfähigkeit findet ferner dadurch seine Bestätigung, dafs an den eutektischen Punkten, an denen bekanntlich die Krystallisation am schwächsten ausgeprägt ist, gewöhnlich nicht nur die Temperatursprünge, sondern sogar der Temperaturstillstand ausbleibt, so dafs an diesen eutektischen Punkten die Temperatur der beginnenden Krystallisation sich oft sehr schwer auch bei Anwendung des Beckmannschen Apparates bestimmen läfst.

Wenn wir ferner den Thermometergang im Intervalle vom Übergangspunkt *A* (vergl. Figur 3) bis zum Punkt *B* verfolgen, so können wir beobachten, dafs in einem unweit von *A* liegenden Gebiete, z. B. im Punkte *M*, die erwähnten Sprünge mehr oder minder krafs hervortreten.

Mit der allmählichen Näherung von *M* an *B* werden diese Sprünge bei der Ausscheidung der ersten Krystalle immer kleiner und kleiner; es tritt blofs Temperaturstillstand ein und schliefslich wird auch beim Punkte *B* dieser Stillstand kaum mehr bemerkbar, so dafs die genaue Temperaturbestimmung der beginnenden Krystallisation sich sehr schwer gestaltet. Wenn wir nun den Punkt

B nach unten ein wenig überschreiten, so ändert sich das Bild mit einem Schlage: Bei der Ausscheidung der ersten Krystalle lassen sich wieder grofse Sprünge wahrnehmen, und beim weiteren Vorschreiten vom Punkte *B* bis zum nächstliegenden unteren Übergangspunkt tritt alsdann die frühere Erscheinung wiederum auf. So läfst sich also durch Verfolgung des Thermometerganges, d. h. der Gröfse der Temperatursprünge und des Temperaturstillstandes bei der beginnenden Krystallisation mit unzweifelhafter Sicherheit voraussagen, ob man sich einem Übergangs- oder eutektischen Punkte nähert bezw. von demselben entfernt, und es läfst sich auch die Lage des

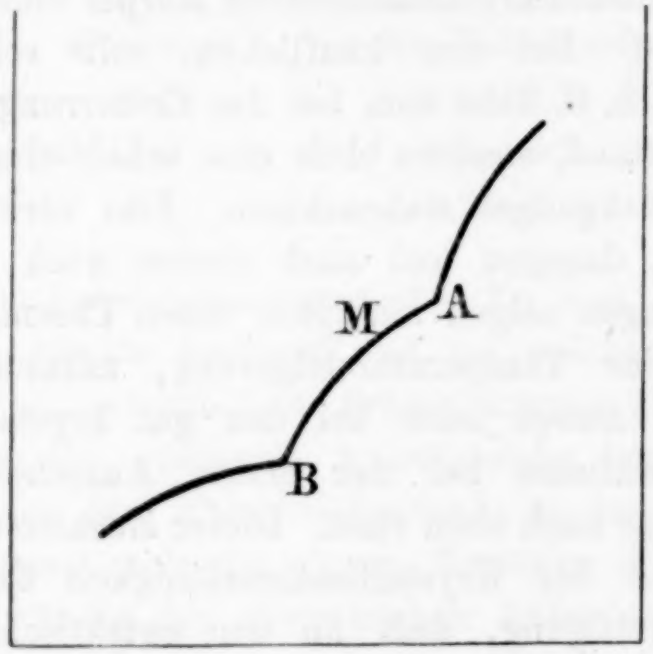


Fig. 3.

betreffenden Punktes vorausbestimmen. Die Beobachtungen sind um so leichter zu machen, weil sie keine besonderen Versuchsanstellungen verlangen, sondern nebenbei bei der Temperaturbestimmung der Krystallisation bewerkstelligt werden können.

In Bezug auf die Legierungen des Quecksilbers mit Cadmium ergaben die angestellten Beobachtungen folgende Resultate: Wenn man zu reinem Kadmium Quecksilber hinzufügt, so macht sich mit zunehmendem Quecksilbergehalte der Legierung die Temperaturschwankung bei der Ausscheidung der ersten Krystalle immer weniger und weniger bemerkbar. Die Sprünge werden fortwährend geringer, und schliefslich tritt bei den Versuchen 9—14 nur ein Stillstand ein, der dann weiterhin nur sehr schwach hervortritt. Auf Grund des Angeführten läfst sich folglich die Nähe eines Übergangspunktes voraussagen, und in der Tat sehen wir schon beim Versuch Nr. 15 und den folgenden deutlich hervortretende Thermo-

metersprünge, verbunden mit scharf ausgeprägter Temperatur bei der beginnenden Krystallisation, wie in Tabelle 4 angegeben ist. Sicher müssen wir einen Knickpunkt der Kurve bei 63 Atomproz. Cd überschritten haben. Sollte sich dabei dieser Punkt als ein gewöhnlicher typischer Übergangspunkt erweisen, so könnten wir auch den nach unten bis Hg führenden Kurvenzweig als einer definierten Verbindung von Cd mit Quecksilber, Cd_2Hg,[1] zugehörig betrachten.

Die letzte Annahme ist jedoch deshalb nicht angebracht, weil ein 63 Atomproz. Cd entsprechender Punkt kein typischer Übergangspunkt sein kann. Sollte dies nämlich der Fall sein, so müfste bei sämtlichen diesem Punkte vorangegangenen Versuchen, wie z. B. bei Nr. 9—14, aufser der Temperatur der beginnenden Krystallisation noch ein zweiter, weit erheblicherer Thermometerstillstand, ungefähr bei 185.5°, entsprechend der totalen Erstarrung, beobachtet worden sein. Ein derartiger zweiter charakteristischer Stillstand liefs sich aber bei keinem der angestellten Versuche wahrnehmen, und somit kann auch in Ermangelung dieses typischen Kennzeichens der einer Temperatur von 185.5° und einem Gehalte von 63 Atomproz. entsprechende Punkt unmöglich als ein gewöhnlicher Übergangspunkt und folglich auch der untere Kurvenzweig nicht als einer definierten Verbindung von Cd und Hg zugehörig betrachtet werden.

Viel wahrscheinlicher ist die Kurve für die Legierungen Cd + Hg ganz analog derjenigen für die Legierung Pb + Hg: der obere Kurvenabschnitt entspricht den isomorphen Mischungen von Kadmium mit Quecksilber, wie derjenige der Bleikurve den isomorphen Mischungen von Blei und Quecksilber. Als Bestätigung für diese Annahme wurde bereits oben — entsprechend den Vorgängen bei Blei — auf die im Vergleich mit den theoretischen Werten sehr viel niedriger gefundene Atomdepression des Kadmiums bei der Auflösung von Quecksilber hingewiesen. Die Analogie tritt aber noch deutlicher hervor, wenn man in Betracht zieht, dafs die theoretischen, nach dem Mischungsgesetz berechneten Gefrierungstemperaturen der Legierungen Cd + Hg (Tabelle 7) in grofser Ausdehnung — bis 43 Atomproz. Hg (ca. 60 Gewichtsproz.) — mit den Versuchsergebnissen übereinstimmen.

---

[1] Diese Verbindung ist von den früheren Forschern nicht beschrieben worden.

Tabelle 7.

Legierungen Cd + Hg.

Gehalt der Legierung an Hg in Atomprozenten	Temp. der beginnenden Krystallisation		Differenz
	Beobachtet	Berechnet nach d. Mischungsgesetze	
1.7	316.25	315.1	−1.1
3.8	310.0	307.5	−2.5
7.8	297.0	292.9	−4.1
12.5	281.0	276.0	−5.0
17.7	261.75	257.5	−4.25
22.6	243.5	239.5	−4.0
28.0	222.0	220.2	−1.8
30.4	212.75	211.6	−1.15
31.6	207.5	207.4	−0.1
33.3	200.0	201.3	+1.3
33.5	199.25	200.4	+1.15
34.3	196.0	197.6	+1.6
35.3	192.0	194.0	+2.0
36.4	187.0	190.2	+3.2
37.5	183.75	186.3	+2.6
38.4	181.0	182.9	+1.9
38.9	179.0	181.1	+2.1
39.4	178.0	178.8	+0.8
40.0	176.5	177.1	+0.6
43.4	166.5	164.9	−1.6

Als weitere Bestätigung, dafs der linke Kurvenabschnitt nicht etwa einer bestimmten Verbindung, sondern einer festen Lösung angehört, dient eine aus den Arbeiten von Kerp und Böttger[1] zu ziehende Folgerung, die durch eine kürzlich veröffentlichte Mitteilung von Bijl[2] bestätigt wird, über die variable Zusammensetzung der festen Phase: der relative Cadmiumgehalt der festen Phase nimmt demnach bei zunehmender Näherung an das reine Quecksilber gleichmäfsig ab.

Den Wendepunkt in der Schmelzkurve der Cd + Hg-Legierungen wird man auf Grund der weiter unten folgenden Auseinandersetzungen (Kapitel III) am richtigsten als die Grenze der Ausscheidungsgebiete zweier polimorpher Modifikationen der Kadmiumamalgame betrachten.

---

[1] Kerp und Böttger, *Zeitschr. anorg. Chem.* **25** (1900), 1.

[2] Bijl, *Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 641.

Tabelle 8.

Verlauf der Abkühlung des reinen metallischen Kadmiums.

1 Minuten	2 Temperatur	1 Minuten	2 Temperatur	1 Minuten	2 Temperatur
0	365°	13½	231.0°	37	82.75°
½	354	14	223.75	38	80.25
1	344	14½	217.5	39	77.75
1½	333.5	15	211.25	40	75.5
2	324.75	15½	205.5	41	73.0
2½	322.0	16	198.75	42	71
3	322.0	16½	194.5	43	69
3½	322	17	189.5	44	67.5
4	322	18	180.0	45	65.25
4½	321.75	19	170.75	46	63.75
5	321.75	20	163.0	47	62.25
5½	321.5	21	155.0	48	60.5
6	321.5	22	148.5	49	59
6½	321.25	23	141.5	50	57.75
7	321.0	24	135.5	51	56.25
7½	320.5	25	129.5	52	55
8	319.5	26	124.5	53	54
8½	317.25	27	119.25	54	52.5
9	310.75	28	114.5	55	51.5
9½	301.0	29	110.0	56	50.25
10	290.75	30	105.75	57	49.5
10½	280.5	31	101.5	58	48.5
11	270.75	32	98.0	59	47.5
11½	261.75	33	94.5	60	46.75
12	253.5	34	91.5	61	46
12½	245.5	35	88.25	62	45
13	237.75	36	85.25		

Zum Schlufs sei noch erwähnt, dafs die grofse Ähnlichkeit des Kadmiums und des Zinks unwillkürlich zu der Vermutung führen, dafs das Kadmium bei der Abkühlung irgendwelche Molekularänderungen, ähnlich den beim Zink[1] beobachteten, erleidet, und dafs dementsprechend die Erstarrungskurve des reinen Kadmiums dieselbe Biegung wie beim Zink aufweisen werde, mit der dann die Biegung in der Schmelzkurve der Kadmiumamalgame in Zusammenhang gebracht werden könnte.

[1] Artipoff, *Ann. d. Kais. russ. techn. Ges.* **1901**, 727.

Tabelle 8 und Figur 4 zeigen den Verlauf der Abkühlung des reinen Kadmiums. Es ergibt sich, dafs das Metall von der Schmelz- bis zur gewöhnlichen Temperatur ganz normal erstarrt und die Biegung in der Schmelzkurve der Legierungen Cd + Hg also nicht auf das Kadmium, sondern auf das binäre System Cd + Hg zurückgeführt werden mufs.

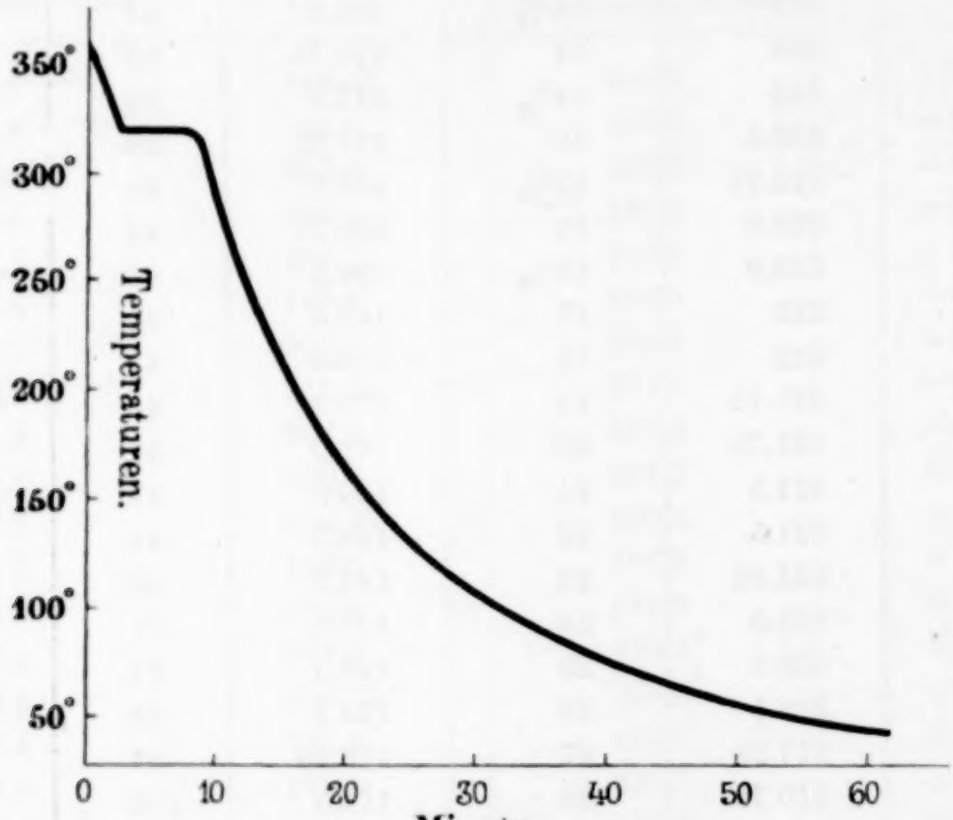


Fig. 4.

Wenn wir nun alles in Bezug auf die Quecksilberlegierung mit Bi, Zn, Sn, Pb und Cd angeführte zusammenfassen, müssen wir sagen, dafs die Schmelzkurven uns keinen Anhalt für die Existenz irgendwelcher bestimmter chemischer Verbindungen zwischen Quecksilber und den anderen Metallen geben, dafs sie sogar im Gegenteil nach allem, was man über die Schmelzbarkeit der Legierungen weifs, darauf hindeuten, dafs Quecksilber mit den angeführten Metallen, entgegen vielfachen Behauptungen früherer Forscher, nicht bestimmte chemische Verbindungen, sondern mit Zn und Bi mechanische Gemische, mit Kadmium, Blei und Zinn dagegen feste Lösungen bildet.

Kapitel II.

Die elektromotorische Kraft der Quecksilberlegierungen mit Zn, Cd, Bi, Pb, Sn und Cu.

Die Schlufsfolgerungen des vorigen Kapitels wurden durch Bestimmung der E.M.K. der Legierungen weiterhin kontrolliert. Diese Methode ist schon öfter zur Aufklärung der chemischen Natur der Legierungen angewandt worden.[1] Sie basiert auf folgenden Erwägungen: Wenn wir ein galvanisches Element konstruieren aus einem Metall A, einem Elektrolyten, der am besten aus irgend einer Salzlösung dieses Metalls besteht, und ferner aus einer Legierung dieses Metalls A mit einem zweiten Metalle B, so hängt die Gröfse der E.M.K. dieses Elements — abgesehen von Nebenumständen, wie z. B. der Bearbeitung der Elektroden, der Beschaffenheit der Oberflächen etc. — hauptsächlich von der chemischen Natur der Legierung $A + B$ ab.

Wir wollen uns bei den folgenden Auseinandersetzungen ebenso wie bei der Schmelzmethode hauptsächlich auf drei Hauptfälle beschränken, wobei wir noch voraussetzen, dafs von den beiden Metallen A und B das Metall A elektropositiver ist.

I. Beide Metalle üben aufeinander gar keine chemische Wirkung aus, und die Legierung ist mithin lediglich ein mechanisches Gemisch. In diesem Falle ist das Potential der das chemisch reine Metall A enthaltenden Legierung gleich dem Potential der zweiten Elektrode. Demnach ist die Potentialdifferenz des Elements, unbeeinflufst von den Mengenverhältnissen der zur Legierung gemischten Metalle, $= 0$. Graphisch erhält man bei der Eintragung des Prozentgehaltes der Metalle auf die Abszissenachse und der E.M.K. auf die Ordinate eine horizontale Gerade.

Diesen Fall findet man bei den Legierungen Cd + Bi, Zn + Sn, Cd + Pb (Figur 5).[2]

II. Ganz anders dagegen gestaltet sich das Diagramm, wenn die Metalle A und B bestimmte chemische Verbindungen geben. So lange sich das Metall A im Überschusse befindet, d. h.

---

[1] Siehe die ausgezeichneten Arbeiten von Laurie (*Journ. Chem. Soc.* **53** (1888), 104; **55** (1889), 677; **65** (1894), 1031; Herschkowitz, *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 123.

[2] Herschkowitz, l. c. 141.

so lange es noch nicht völlig zur Bildung einer bestimmten Verbindung mit dem Metall *B* verbraucht ist, erhält man auch in diesem Falle in dem Diagramme eine gerade Linie. Sobald aber Metall *A* vollständig in die chemische Verbindung mit Metall *B* eingetreten ist und folglich in reinem Zustande nicht mehr vorhanden ist, wird das Potential der Legierung (*A* + *B*) kleiner als das Potential *A*, und man findet eine Potentialdifferenz, deren

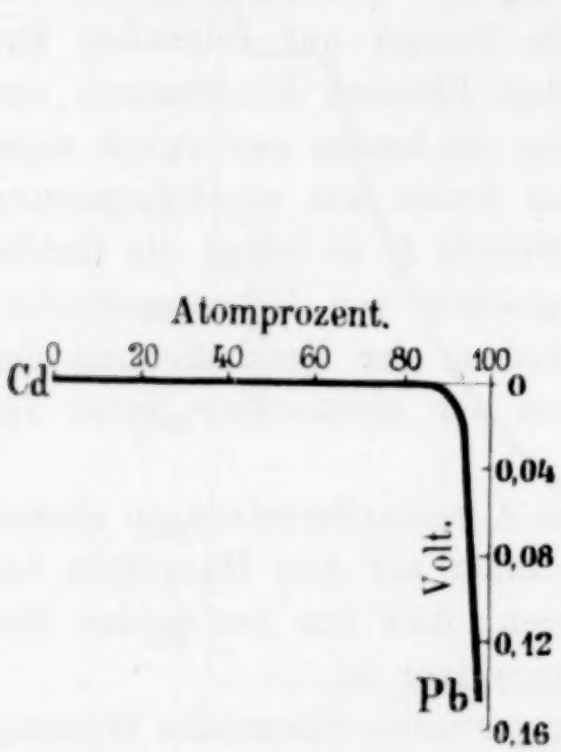


Fig. 5.

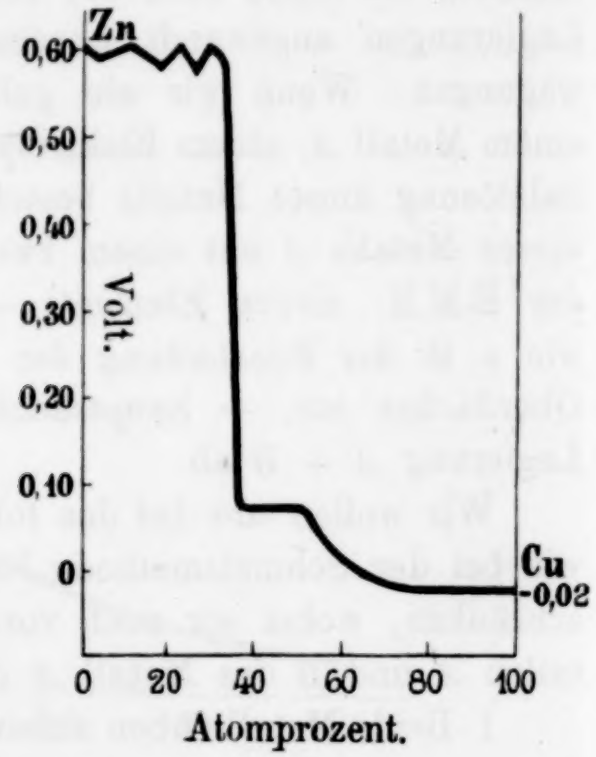


Fig. 6.

Gröfse ebensosehr von der Potentialdifferenz der reinen Metalle, wie auch von der Veränderung der chemischen Beschaffenheit des Metalls *A* abhängig ist.

Bei der Kurve tritt demnach an der einer bestimmten chemischen Verbindung entsprechenden Stelle eine Unstetigkeit auf, wie z. B. in Figur 6 bei der Kurve für die Kupfer-Zinklegierung.[1]

Streng genommen müfste man bei der Voraussetzung, dafs jede von zwei Metallen gebildete chemische Verbindung ein in sich abgeschlossenes chemisches Individuum mit einem ihm allein eigentümlichen Potential darstellt, erwarten, dafs, wenn die Metalle *A* und *B* nicht eine, sondern mehrere chemische Verbindungen bilden, die Kurve der E.M.K. auch eine entsprechende Anzahl von Unstätigkeiten aufweise. Leider liefsen sich aber, soweit uns bekannt,

---

[1] Laurie, l. c.

experimentell keine derartigen Kurventypen erhalten. Es mag das entweder an der ungenügenden Genauigkeit der Messungen oder auch an den erheblichen Schwankungen der Versuchsresultate liegen, jedenfalls deuten die z. Zt. in der Literatur vorhandenen Angaben darauf hin, dafs, sobald das elektropositivere Metall als freies Metall nicht mehr existiert, das Potential der neu entstandenen chemischen Verbindung sich dem Potential des elektronegativeren Metalls nähert, und dafs die übrigen von den beiden Metallen gebildeten chemischen Verbindungen in der Kurve nicht hervortreten. Diese Folgerungen lassen sich an den charakteristischsten dieser Kurven, wie an den der Legierungen Zink-Silber, Kupfer-Antimon, und der Bleilegierungen mit Kupfer, Silber[1] u. s. w. u. s. w.[2] verfolgen.

III. Die Metalle *A* und *B* bilden isomorphe Mischungen. In dem ideallen Falle, dafs die Eigenschaften der isomorphen Mischung proportional den Mengen ihrer Bestandteile sich ändern, wird das Potential des Metalls *A* bei allmählichem Zusatz des Metalls *B* immer kleiner und kleiner, bis es den Wert des Potentials *B* erreicht.

Auf dem Diagramm müfsten wir in diesem Falle eine Gerade, welche die den Potentialen der reinen Metalle entsprechenden Punkte verbindet, erwarten. Da aber vollständiger Isomorphismus der Metalle im allgemeinen eine sehr seltene Erscheinung und die Zahl der auf diesem interessanten Gebiete angestellten Versuche sehr beschränkt ist, so ist es leider sehr schwer, ein befriedigendes experimentelles Beispiel zum Beleg für diese theoretischen Ausführungen zu finden. Aufserdem haben wir es bei den meisten Legierungen nicht mit vollständig isomorphen Mischungen, sondern mit sogen. „Mischkrystallen“ oder, um die Bezeichnung VAN'T HOFFS anzuwenden, mit „festen Lösungen“ zu tun. Das Potential einer festen Lösung kann aber dem Potential des Metalls *A* nicht gleichkommen. Andererseits läfst sich auch keine strenge Proportionalität bei dem Potentialgefälle erwarten, so dafs die Kurve der E.M.K. nicht durch eine parallele oder geneigte Gerade, sondern stets durch eine kontinuierliche Kurve ausgedrückt werden wird.

Einem solchen Falle begegnen wir bei der Untersuchung der E.M.K. der Kadmiumamalgame.

---

[1] Siehe unten.

[2] Übrigens scheinen einige neuerdings vom Verfasser zusammen mit Prof. N. S. KURNAKOFF in dieser Richtung unternommenen Versuche diese theoretischen Ausführungen zu bestätigen und somit eine wesentliche Lücke in der einschlägigen Literatur auszufüllen.

Für die Lösung der vorliegenden Frage über die Natur der Legierungen bewährt sich jedoch diese Methode der Bestimmung der E.M.K. ganz vorzüglich; sobald man daran festhält, dafs das Potential des Metalls, abgesehen von den Nebenumständen, ausschliefslich von seiner chemischen Natur abhängt, läfst sich aus der Beobachtung der Potentialveränderungen zugleich auch auf den Grad der Veränderungen der chemischen Natur des Metalls schliefsen, welcherart diese Veränderung auch sein mag.

Da bei Bildung einer wirklichen chemischen Verbindung die betreffende Substanz unzweifelhaft die tiefgehendsten Veränderungen ihrer chemischen Natur erleidet, so ist diese Methode am geeignetsten zur Entscheidung der Frage, ob zwischen zwei gegebenen Metallen wenigstens eine wirkliche chemische Verbindung existiert, oder ob dieselben überhaupt keine Verbindung eingehen.

Die Legierungen von Hg mit Zn, Pb, Cd, Bi und Sn wurden, wie bei den vorigen Versuchen, zum Schutz vor Oxydation unter einer Schicht von geschmolzenem Paraffin oder Vaselinöl dargestellt. Bei den einzelnen Versuchen wurden dieselben in verschiedener Form angewandt. So wurden die Legierungen mit geringem Quecksilbergehalt zu Stäbchen gegossen; die, welche keinen Guſs zuliefsen oder in der festen Phase noch eine, wenn auch geringe Quantität der flüssigen Phase enthielten, als Pasten oder Kuchen verwandt, und endlich die quecksilberreichsten Legierungen als Flüssigkeiten erhalten.

Die Legierungen von Zink mit Quecksilber besitzen eine gewisse Festigkeit (im Vergleich z. B. mit Bi- oder Pb-Legierungen), und dieser Umstand erlaubt, sie in Stäbchen zu giefsen und nachher mittels Schmirgelpapier zu reinigen, selbst bei einem Quecksilbergehalt von 75%.

Die Amalgame der Versuche Nr. 11—13 (Tabelle 9) sind Flüssigkeiten.

Die Quecksilberlegierungen des Zinns erweisen sich bei geringem Quecksilbergehalt anscheinend härter als reines Zinn; mit zunehmendem Quecksilbergehalt werden sie jedoch immer spröder.

Die mehr als 30 Atomproz. (ca. 40 Gewichtsproz.) Quecksilber enthaltenden Stäbchen zerbrachen schon leicht bei der Reinigung mittels Schmirgelpapier. Als die sprödesten stellten sich aber die Wismutamalgame heraus; die daraus angefertigten Stäbchen zerbrechen leicht bei der Politur schon bei einem Quecksilbergehalt von 6%. Wie gering die Löslichkeit des Quecksilbers in Wismut

in festem Zustande ist — dies spricht schon allein gegen die Existenz fester Lösungen beider Metalle — folgt daraus, dafs sogar bei einer nicht mehr als 6% Hg enthaltenden Legierung ein Teil derselben, wenn auch nur ein sehr kleiner, in Form der flüssigen Phase ausgeschieden ist.

Im Gegensatz zu den Wismutamalgamen erweisen sich Kadmiumamalgame als die härtesten aller von uns untersuchten Quecksilberlegierungen. Eine bedeutende Härte besitzen nicht nur die mehr als 63 Atomproz. Cd enthaltenden Legierungen, sondern auch die mit geringerem Kadmiumgehalt, so dafs sich leicht ein Stäbchen mit mehr als 75 Gewichtsproz. Quecksilber erhalten läfst.

Die Amalgame der Versuche Nr. 11 und 12 (Tabelle 12) waren flüssig.

In Bezug auf die Bleiamalgame mufs erwähnt werden, dafs die Hinzufügung von flüssigem Quecksilber das weiche Blei bedeutend härter macht. Ein weiterer Quecksilberzusatz (mehr als 20%) macht es eher spröde. Hervorzuheben ist aber besonders die Tatsache, dafs bis zu einem Quecksilbergehalt von 31 Atomproz. die gegossenen Stäbchen sich leicht mit Schmirgelpapier reinigen liefsen, ohne dafs ein einziges zerbrach, während dagegen bei einem Gehalte von 33 Atomproz. (empir. Form Pb_2Hg) und darüber selten ein Gufsstück gereinigt werden konnte. Die Stäbchen zerbrachen sämtlich, so dafs die Untersuchung der E.M.K. meistens mit fein pulverisierten bezw. als Paste vorliegenden Legierungen angestellt werden mufste.

Mit dem physikalischen Zustande der Legierung änderte sich auch die Form des Gefäfses, in welchem sich dieselbe während des Versuches befand. Hauptsächlich kamen dabei zwei Gefäfstypen zur Anwendung, ein H-förmiges und ein etwas modifiziertes (Figur 7).

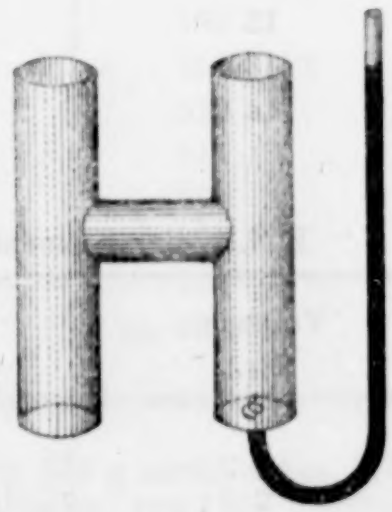


Fig. 7.

Die zur Messung der elektromotorischen Kraft angewendete Methode war die übliche Poggendorfsche Kompensationsmethode.

Als Elektrometer diente dabei ein Lippmannsches Kapillar-Elektrometer, das eine Ablesung bis auf 0.0002 Volt ermöglichte. Sämtliche Messungen wurden bei 20° vorgenommen und zu diesem Zwecke befand sich das Gefäfs in einem Bade von konstanter Tem-

peratur. Die eine Elektrode bestand stets aus einem Metalle von gröfserem Potential, die andere aus einer Legierung desselben mit Quecksilber, wobei die Quecksilbermenge bei den angestellten Versuchen fortwährend zunahm. Als Elektrolyt diente hier stets $^1/_1$ Normallösung eines Salzes des Metalls mit höherem Potential. In Tabelle 9, 10, 11, 12 und 13 sind die mittels der angeführten Methode erhaltenen Resultate zusammengefafst, in Figur 8—12 sind dieselben als Kurven graphisch dargestellt.

Tabelle 9.

E.M.K. der Elemente Zn | $^1/_1\,ZnSO_4.7H_2O$ | HgZn bei 20°.

Versuch Nr.	Gehalt an Zn in Atomprozenten	Elektromotorische Kraft in $^1/_{10}$ Millivolt
1	89.3	−13
2	84.3	−21
3	68.1	−21
4	64.7	−13
5	60.6	−21
6	50.0	−21
7	47.5	−42
8	43.4	−21
9	33.8	−21
10	25.0	−25
11	6.0	−8
12	2.0	+91
13	0.66	+243
14	0.0	ca. 12700

Tabelle 10.

E.M.K. der Elemente Bi | Wismutnitratlösung[1] | HgBi bei 20°.

Versuch Nr.	Gehalt an Bi in Atomprozenten	Elektromotorische Kraft in $^1/_{10}$ Millivolt
1	93.9	
2	84.1	Die E.M.K. in allen Versuchen ist eine negative Gröfse, die O sich nähert.
3	72.1	
4	66.7	
5	56.7	
6	44.3	
7	1.34	−202
8	0.35	+70
9	0.0	ca. 4500[2]

[1] Zur Darstellung der Wismutnitratlösung wurde 100 g Wismutnitrat,

Tabelle 11.

E.M.K. der Elemente Sn | $^1/_1 SnCl_2.2H_2O$ | HgSn bei 20°.

Versuch Nr.	Gehalt an Sn im Atomprozenten	Elektromotorische Kraft in $^1/_{1000}$ Millivolt
1	93.9	0
2	83.4	10
3	75.3	12
4	66.6	10
5	54.3	10
6	46.0	10
7	30.0	7
8	1.32	15
9	0.0	ca. 5000[3]

Tabelle 12.

E.M.K. der Elemente Cd | $^1/_1 CdSO_4.^8/_3 H_2O$ | HgCd bei 20°.

Versuch Nr.	Gehalt an Cd in Atomprozenten	Elektromotorische Kraft in $^1/_{10}$ Millivolt
1	92.6	7
2	84.6	21
3	75.7	51
4	68.3	64
5	64.7	69
6	60.3	104
7	52.9	160
8	43.2	253
9	32.5	379
10	22.8	514
11	15.2	514
12	7.18	600
13	1.75	732[4]
14	0	ca. 9850

während einiger Stunden mit 100 ccm Wasser behandelt, und dann durch Glaswolle filtriert.

Nach der Analyse enthielt 1 Liter der Lösung 251 g metallisches Wismut, entsprechend 475 g $Bi(NO_3)_3$. Eine Normallösung von Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3$ müfste 395 g des Salzes im Liter enthalten.

[2] Die E.M.K. des Systems Wismut | Wismutnitrat | Quecksilber wächst beim Stehen der Elektroden im Elektrolyt (bei offenem Element) mit der Zeit an.

[3] Die E.M.K. des Systems Sn | $^1/_1 SnCl_2.2H_2O$ | Hg wächst mit dem Stehen der Elektroden im Elektrolyten (bei offenem Element) an; dies ist durch die Reduktion des bei der Herstellung der Lösung etwas oxydierten Zinnchlorür zu erklären.

In der Tabelle ist der höchste erhaltene Wert angegeben.

[4] Vergl. *Jahrbuch d. Elektrochem.* **5** (1899), 137, E.M.K. für 1 % (1.75 Atomprozent) Kadmiumamalgam = 0.0735 Volt als Mittel von vielen gut übereinstimmenden Messungen.

Tabelle 13.

E.M.K. der Elemente Pb | $^1/_1$ $PbNO_3$ | HgPb bei 20°.

Versuch Nr.	Gehalt an Pb in Atomprozenten	E.M.K. in $^1/_{10}$ Millivolt	Zahl der Stunden, nach welchen die Versuche wiederholt wurden	Potentialdifferenz in $^1/_{10}$ Millivolt
1	22.6	10	5	0.0
2	82.6	25	5	12
3	74.2	31	3	13
4	70.2	43	15	61
5	69.3	46	15	33
6	66.5	63	12	882
7	64.5	63	24	912
8	62.3	63	$^1/_2$	600
9	62.3	63	18	1118
10	60.0	63	—	—
11	58.0	63	$^1/_2$	479
12	55.6	63	1	1050
	55.6	63	18	
13	49.9	63	$1^1/_2$	1076
14	45.5	63	1	1073
15	32.7	63	5	772
16	22.7	63	5	75
17	12.4	63	5	75
18	1.8	63	12	63
19	0	ca. 7645	—	63

Nach Tabelle 9 und Figur 8 zeigen die Zinkquecksilberlegierungen von 100%igem Zn an bis zu äufserst zinkarmen Legierungen nicht nur keinen deutlichen Potentialabfall, sondern im

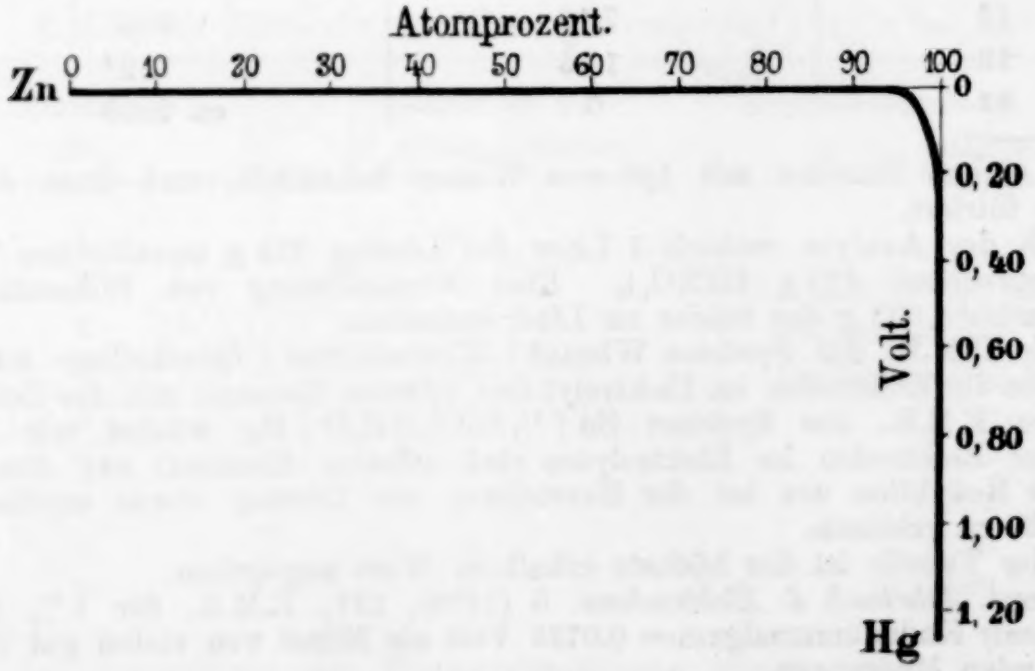


Fig. 8.

Gegenteil gegenüber dem reinen Zink sogar eine geringe Potentialsteigerung. Hieraus folgt, dafs Zink und Quecksilber nicht nur keine definierten Verbindungen, sondern nicht einmal feste Lösungen bilden, die einen Potentialabfall veranlassen müfsten; das Zink geht also ganz unverändert aus der flüssigen Phase in die feste über.

Dasselbe gilt auch, wie aus Tabelle 10 und Figur 9 ersichtlich ist, für die Wismutlegierungen. Auch hier haben sämtliche Legierungen ein gröfseres Potential als reines Wismut, und

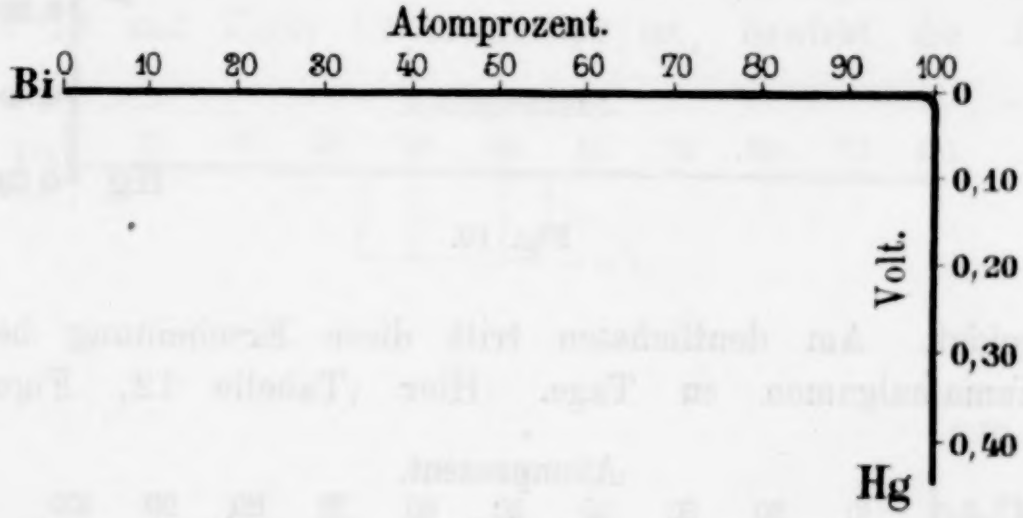


Fig. 9.

diese Erscheinung tritt so deutlich hervor, dafs z. B. die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Wismut in Quecksilber — 98.6 Gewichtsteile Quecksilber mit nur 1.4 Teilen Bismut — ein um 0.0202 Volt gröfseres Potential als das reine Wismut zeigt. Dies findet seine Erklärung darin, dafs in diesem Falle das Wismut in flüssiger Form vorliegt, wobei die Moleküle bekanntlich beweglicher sind als in festem Aggregatzustande und aufserdem manche sonst hinderliche Einflüsse, wie die Beschaffenheit der Oberfläche, der Grad der Polierens, die Bearbeitungsart des Metalls etc. etc. wegfallen.

Hieraus folgt jedenfalls mit unzweifelhafter Deutlichkeit, dafs Wismut mit Quecksilber weder bestimmte chemische Verbindungen, noch feste Lösungen bildet; es scheidet sich ganz unabhängig vom Quecksilber aus, und dieses Resultat stimmt mit den bei den Legierungen des Quecksilbers mit Zink und Wismut nach der Schmelzmethode erhaltenen Ergebnissen vollständig überein.

Bei den Zinnlegierungen (Tabelle 11, Figur 10) begegnen wir schon ganz abweichenden Verhältnissen. Sie haben insgesamt ein allerdings um weniges, aber doch konstant kleineres

Potential als das reine Zinn. Hieraus folgt, dafs das Zinn beim Erhärten der Legierung nicht unbedingt in freiem Zustande sich

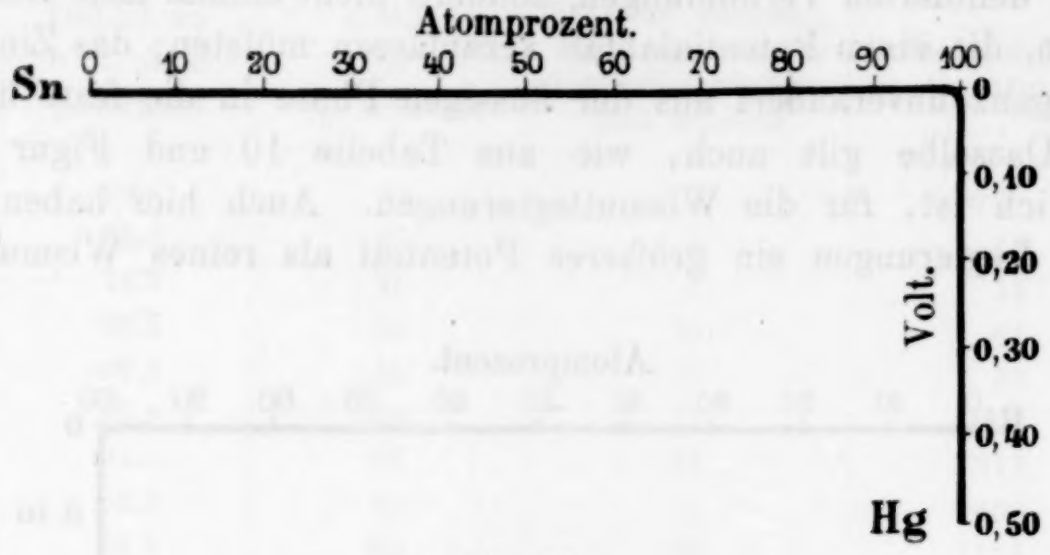


Fig. 10.

ausscheidet. Am deutlichsten tritt diese Erscheinung bei den Kadmiumamalgamen zu Tage. Hier (Tabelle 12, Figur 11)

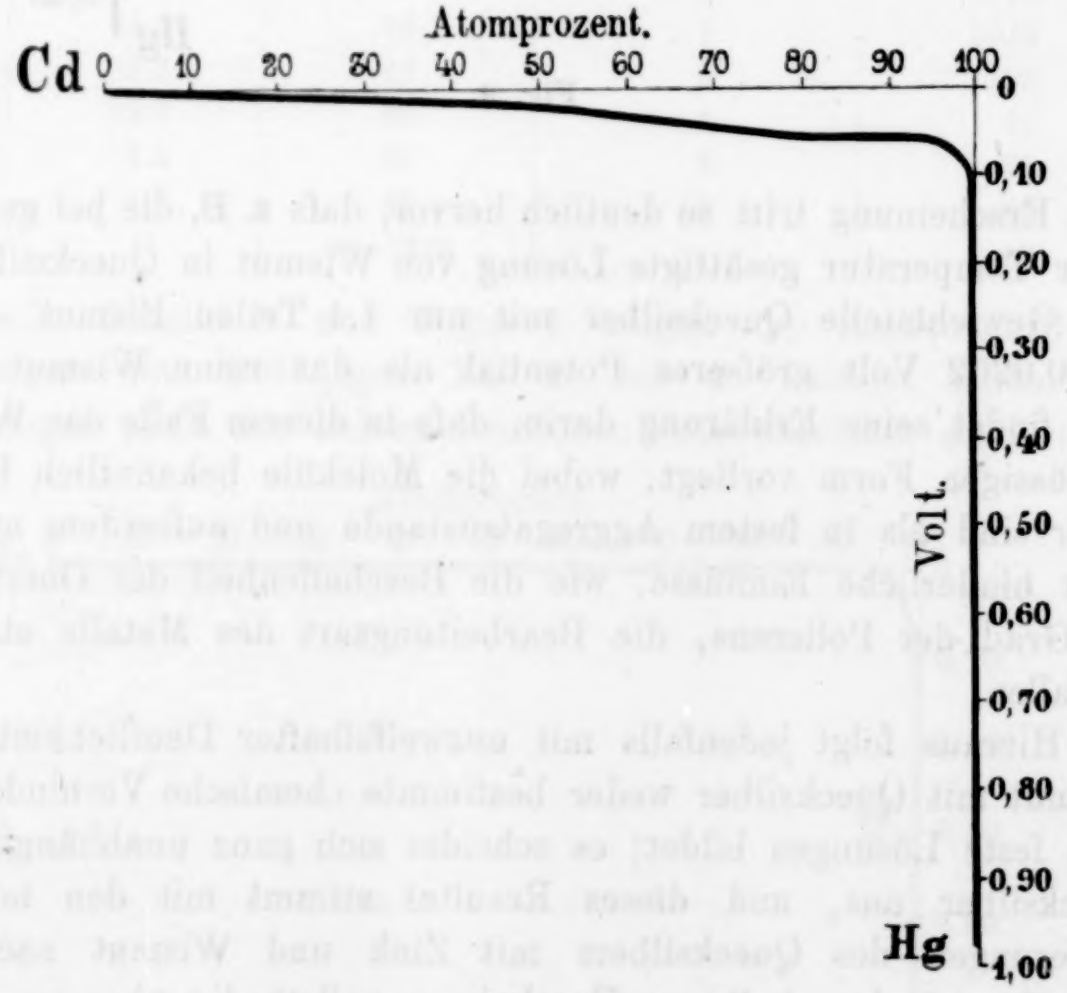


Fig. 11.

beobachtet man eine ununterbrochene, mit dem wachsenden Quecksilbergehalte der Legierung allmählich steigende Abnahme des

Potentials, unabhängig von dem Aggregatzustande der Legierung, die fest, breiartig oder flüssig sein kann. Offenbar steht diese Erscheinung mit einer Veränderung der chemischen Natur des Kadmiums im Zusammenhange, und zwar wird man folgern, dafs, da die Potentialabnahme zwar sehr gering ist, aber kontinuierlich und allmählich verläuft, das Kadmium mit Quecksilber nicht bestimmte chemische Verbindungen, sondern feste Lösungen bildet.[1]

Interessante Resultate ergab die Untersuchung der elektromotorischen Kraft der Blei-Quecksilberlegierungen. Wie aus Tabelle 13 und Figur 12 ersichtlich ist, bewirkt die Zugabe

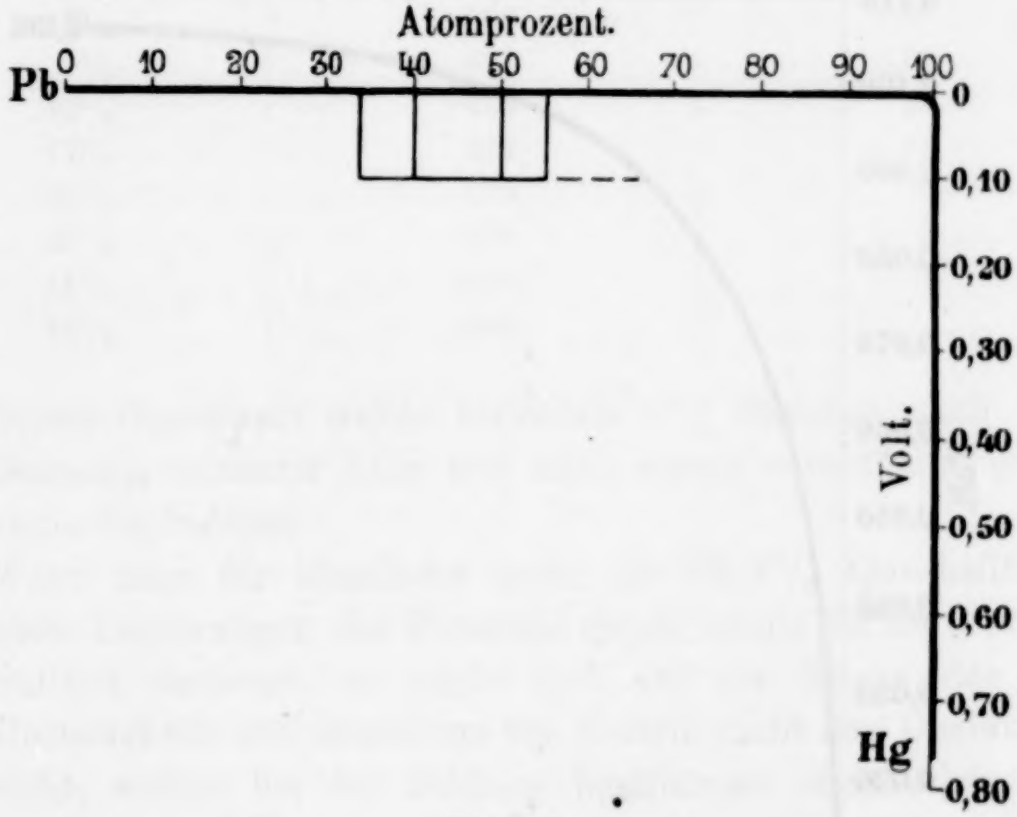


Fig. 12.

von Quecksilber zu Blei anfänglich eine allmähliche und ununterbrochene Potentialabnahme, die folglich auf die Bildung fester Lösungen zurückzuführen ist.

Diese kontinuierliche Abnahme hört jedoch bei einem Quecksilbergehalt der Legierung von ungefähr 33 Atomproz. (entsprechend der Formel Pb_2Hg) mit einer E.M.K. = 0.0063 Volt plötzlich auf. Die Elemente, deren eine Elektrode 33 Atomproz. Hg und mehr enthalten, geben alsdann aufserordentlich schwankende Werte für die Potentialdifferenz, vollständig abhängig von dem Zeitraum zwi-

[1] Bijl, der die E.M.K. der Kadmiumamalgame untersucht hat, bestreitet ebenfalls die Existenz bestimmter chemischer Verbindungen.

schen der Ladung des Elementes und der Ausführung der Messung. Wenn man die Messung schon im Laufe der ersten halben Minute, gleich nach dem Eintauchen des positiven Pols (Legierung Hg + Pb) in den Elektrolyt ($^1/_1$ $PbNO_3$) ausführte, so ergab sich die Potentialdifferenz 0.0063 Volt.

Unter diesen Bedingungen wurde für sämtliche, mehr als 33.3 Atomproz. Quecksilber enthaltende Legierungen der gleiche Wert von 0.0063 Volt erhalten.

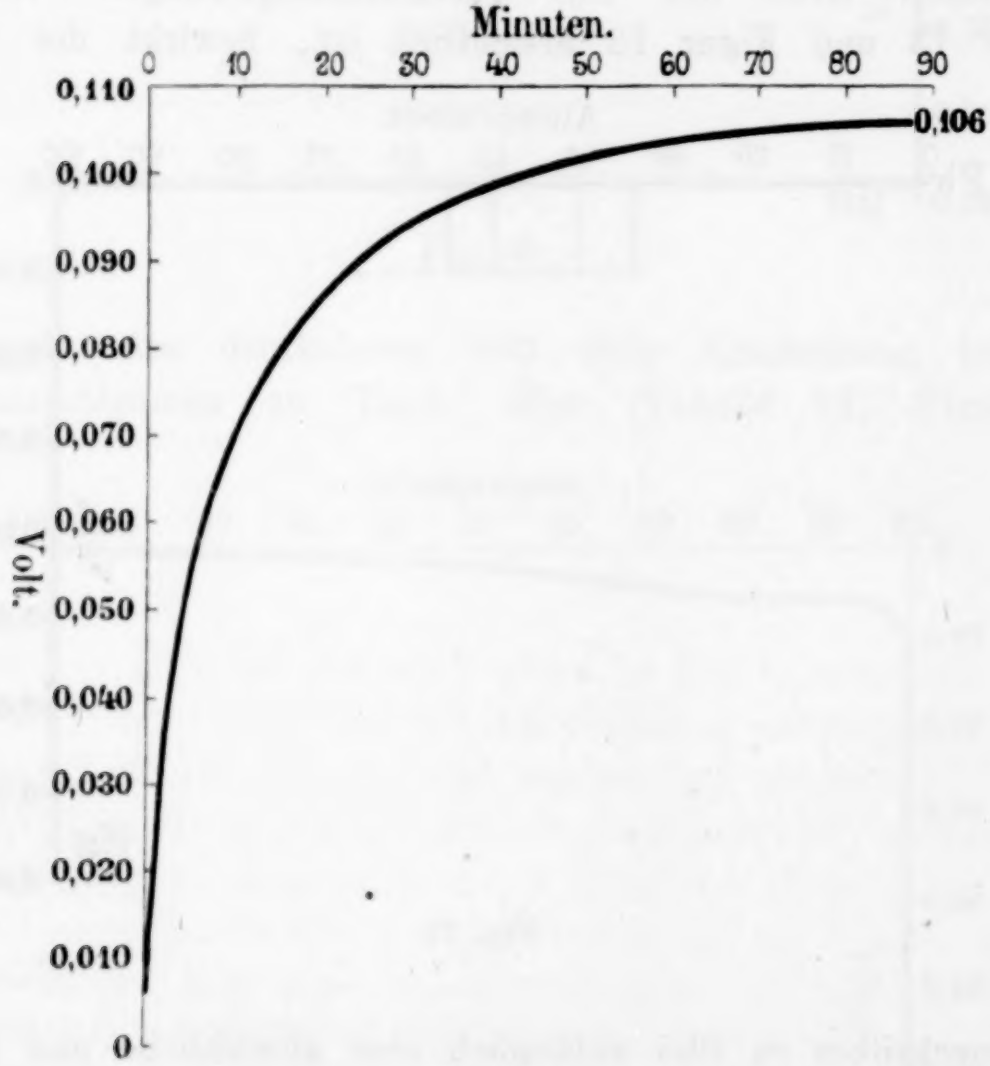


Fig. 13.

Liefs man aber das Element ruhig im Bade stehen und führte die Messungen durch Schliefsung des Stromes mittels eines Schlüssels nach bestimmten Zeitintervallen aus, so war bereits während der zweiten Minute eine Steigerung der Potentialdifferenz wahrnehmbar, die mit abnehmender Geschwindigkeit zunahm (vergl. Tabelle 14 und Figur 13), bis sie einen um 0.1100 Volt liegenden Grenzwert erreicht hatte.

(S. Tabelle 14, S. 237.)

Tabelle 14.

Zunahme der E.M.K. der Elemente Pb | $^1/_1 PbNO_3$ | Legierung Pb + Hg enthaltend 55.6 Atomprozente Pb bei 20°.

Zeit in Minuten	Potentialdifferenz in $^1/_{10}$ Millivolt	Steigerung der Potentialdifferenz pro Minute in $^1/_{10}$ Millivolt
0	63	137
2	337	83(?)
3	420	92
4	512	42
$5^1/_2$	575	31
$7^1/_2$	636	31
$9^1/_2$	698	20
$12^1/_2$	759	15
$17^1/_2$	832	11
$23^1/_2$	898	6
$33^1/_2$	959	2
$51^1/_2$	1020	1
$85^1/_2$	1060	

Dieser Grenzwert wurde bisweilen $1^1/_2$ Stunden nach Ladung des Elements, mitunter aber erst nach einem wesentlichen gröfseren Zeitraume beobachtet.

Wenn man für sämtliche mehr als 33.3% Quecksilber enthaltenden Legierungen das Potential gegen reines Pb als 0.1100 Volt als ermittelt annimmt, so ergibt sich auf der Kurve der E.M.K. eine Unstetigkeit, die allerdings bei weitem nicht den Unstetigkeiten entspricht, welche bei der Bildung bestimmter chemischer Verbindungen auftreten, was aus folgender Gegenüberstellung ersichtlich ist.

Beim Vergleich der Potentialdifferenzen zwischen einem elektropositiveren Metalle (A) und dessen Verbindung mit einem anderen Metall (AmBn) einerseits, mit der Potentialdifferenz zwischen den reinen Metallen (A, B) andererseits ergeben sich folgende Quotienten:

für die Legierungen Zn + Cu $\dfrac{Zn \mid Zn_2Cu}{Zn \mid Cu} = \dfrac{515v}{620v} = 0.83$ [1]

für die Legierungen Zn + Sb $\dfrac{Zn \mid ZnSb_2}{Zn \mid Sb} = \dfrac{556v}{610v} = 0.92$ [2]

[1] Nach den Angaben von Lauri berechnet.

[2] Diese und die folgenden Werte sind auf Grund der Angaben von Herschkowitz berechnet.

$$\text{für die Legierungen Zn + Ag } \frac{\text{Zn | Zn}_2\text{Ag}}{\text{Zn | Ag}} = \frac{726v}{975v} = 0.75$$

$$\text{für die Legierungen Sn + Ag } \frac{\text{Sn | SnAg}_4}{\text{Sn | Ag}} = \frac{256v}{300v} = 0.85$$

$$\text{für die Legierungen Sn + Cu } \frac{\text{Sn | SnCu}_3}{\text{Sn | Cu}} = \frac{195v}{190v} = 1.03,$$

während für die Legierungen Pb und Hg der gröfste Quotient folgender ist:

$$\frac{\text{Pb | Pb}_2\text{Hg (?)}}{\text{Pb | Hg}} = \frac{110v}{765v} = 0.14.$$

Die hier vorliegende Unstetigkeit könnte aber trotzdem nach einer anderen Analogie auf die Entstehung von Pb_2Hg, deren Existenz kürzlich G. Fay und E. North zu beweisen versuchten, zurückgeführt werden.

Unserer Ansicht nach wäre aber diese Annahme kaum begründet.

Sollte Blei mit Quecksilber in der Tat die Verbindung Pb_2Hg bilden, deren Potential unter den vorliegenden Versuchsbedingungen um die Gröfse von 0.1100 Volt niedriger wäre als das Potential des reinen Bleis, so müfste man nach der Ladung des Elements und nach erfolgtem Stromschluſs die Differenz schon sofort und nicht erst nach Ablauf von etlichen Stunden wahrnehmen. Ferner müssen dann sämtliche Legierungen, die mehr Hg enthalten als die Verbindung Pb_2Hg, ein kleineres, keineswegs aber gröfseres Potential haben. In Wirklichkeit aber (Tabelle 13) zeigen von einem Höchstgehalte von 32.7 Atomproz. Pb an sämtliche Legierungen, wie lange sie auch in der Lösung von $PbNO_3$ stehen bleiben, keine einigermafsen erhebliche Potentialänderung; ein Amalgam, das auf 1.8 Teile Pb — 98.2 Hg-Teile enthielt, ergab 24 Stunden nach der ersten Messung ebenso 0.0063 Volt, wie am Anfang. Die angeführten Tatsachen passen schlecht auf die Annahme von einer bestimmten chemischen Verbindung Pb_2Hg. Ich glaube, daſs die beobachtete allmähliche Steigerung der Potentialdifferenz des Elements nicht Folge der Entstehung einer bestimmten chemischen Verbindung ist, sondern eine sekundäre Erscheinung, namentlich das Resultat einer Reaktion zwischen der Legierung und der $PbNO_3$-Lösung. Die Lösung wirkt auf das Amalgam, und als Produkt dieser Reaktion entsteht eine Substanz, welche gegen reines Blei die Potential-

differenz von 0.1100 Volt besitzt. Dafs dem wirklich so ist, bestätigen folgende Beobachtungen.

Es wurde ein Element konstruiert, dessen eine Elektrode 55.6 Atomproz. Pb enthielt. Die gleich darauf gemessene E.M.K. betrug 0.0063 Volt. Das Gefäfs wurde $1^1/_2$ Stunden in Ruhe gelassen; nach Ablauf dieser Zeit war die E.M.K. schon auf 0.1060 Volt angewachsen. Dann wurde mittels eines Glasstäbchens (das beim Versuche benutzte Gefäfs ist in Figur 7 abgebildet) die obere Fläche der positiven Elektrode (des Amalgams) etwas umgerührt und somit eine frische Amalgamschicht an die Oberfläche gebracht — die Potentialdifferenz sank sofort wieder auf 0.0063 Volt. Die nach $1^1/_2$ Stunden von neuem vorgenommene Messung ergab 0.1073 Volt. Eine neue Durchrührung der Amalgamfläche erzielte einen momentanen Abfall auf 0.0063 Volt u. s. w.

Es folgt daraus, dafs eine chemische Veränderung der Bleilegierung nur an der Oberfläche, namentlich an der Berührungsstelle mit der $PbNO_3$-Lösung erfolgen konnte. Die Freilegung der, der Einwirkung von $PbNO_3$ noch nicht unterworfenen Amalgamschicht ergab stets dieselbe Gröfse von 0.0063 Volt. Ebenso ist auch klar, dafs das Potential der Legierung Pb_2Hg sich blofs um den minimalen Wert von 0.0063 Volt $\left(\frac{0.0063}{0.7645} = 0.008\right)$ von dem Potential des reinen Pb unterscheidet, und dafs ferner die Potentialdifferenz von 0.1100 Volt nicht einer bestimmten Verbindung Pb_2Hg, sondern dem Einwirkungsprodukte der $PbNO_3$-Lösung auf das Bleiamalgam zukommt; die Kurven in der Figur 13 und Tabelle 14 drücken demnach nur die Reaktionsgeschwindigkeit aus.[1]. Hier ergeben sich übrigens Einwendungen ernsthafter Natur. Warum übt die $PbNO_3$-Lösung eine chemische Wirkung nur auf die 33.3 Atomproz. Hg und mehr enthaltenden Legierungen aus, dagegen nicht, wie aus Tabelle 13 ersichtlich ist, auf die Legierungen mit geringerem Quecksilbergehalt? Ist es ferner blofs ein Zufall, dafs von obiger Zusammensetzung an die Bleilegierungen sich besonders spröde erweisen, und die Stäbchen sämtlich bei der Polierung zerbrechen, was bei den weniger als 33 Atomproz. Quecksilber

[1] Ein überaus origineller Fall bei dem man, ohne im geringsten das Versuchsgefäfs zu berühren, lediglich durch aufeinanderfolgende Stromschliefsungen und Messungen der E.M.K. die Reaktionsgeschwindigkeit verfolgen kann. Worin aber eigentlich das Wesen der Reaktion besteht, ist vorläufig noch nicht aufgeklärt und bildet den Gegenstand der weiteren Untersuchung.

enthaltenden Legierungen nicht beobachtet wurde. Diese Fragen liefsen sich, meiner Ansicht nach, in dem Sinne beantworten, dafs die angeführten Erscheinungen in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Fay und North lediglich darauf hindeuten, dafs die Eigenschaften der Bleiamalgame bei ca. 33 Atomproz. Quecksilber wirklich irgend einen Übergangspunkt besitzen. Das bedeutet aber noch lange nicht, dafs die beobachtete Unstetigkeit durchaus durch das Auftreten der chemischen Verbindung Pb_2Hg erklärt werden mufs. Wenigstens läfst die sorgfältige Untersuchung der E.M.K. ebenso wie die Untersuchung der Schmelzeigenschaften keinen Schlufs auf die Existenz einer derartigen Verbindung zu.

Für die Kupferamalgame finden wir in der Literatur Angaben über die Existenz der chemischen Verbindung HgCu.

Ich nahm hier Abstand von der Darstellung der ganzen Legierungsreihe teils wegen ihrer Umständlichkeit, teils deshalb, weil die folgenden kurzen Angaben mir zur Aufklärung der mich interessierenden Frage ausreichend erschienen.

Tabelle 15.

E.M.K. der Kupferamalgame, Elemente Cu | $^1/_1\,CuSO_4.5\,H_2O$ | Cu.x Hg.

Kupfergehalt in Atomprozenten	E.M.K. in $^1/_{10}$ Millivolt
83.8	−185
1.2	−184
0	+2250

Zunächst wurde die Potentialdifferenz zwischen reinem Cu (gegossenes Kupferstäbchen) und reinem Quecksilber in einer Normallösung von Kupfervitriol untersucht. Dieselbe ergab ca. 0.2250 Volt. Hierauf wurde ein feines, chemisch reines Kupferband in Quecksilber ausgekocht, und ergab ein vorzüglich amalgamiertes Kupfer sowie Quecksilber mit geringem Kupfergehalt. Die vorgenommene Analyse erwies, dafs das Band 62.19 Proz. Gewichtsteile bezw. 83.8 Atomproz. Cu und 16.2 Atomproz. Hg enthielt. Das Hg aber enthielt 0.3 Proc. bis 0.4 Proz. bezw. 1 Atomproz. Cu.

Die Untersuchung der E.M.K. zeigte, dafs das amalgamierte Bändchen kein kleineres, sondern sogar ein dem Potential des reinen Kupfers merklich überlegenes Potential besitzt. Am merkwürdigsten erscheint die Beobachtung, dafs die verschwindend kleine in Hg auf-

gelöste Kupfermenge ausreicht, um das Potential des Quecksilbers völlig zu maskieren und es dem Potential des Cu gleich oder sogar etwas überlegen zu machen.[1]

Der Umstand, dafs das Potential des Amalgams gröfser als das Potential des aus reinem Cu angefertigten Stäbchens ist, ist nach unserer Ansicht — ebenso wie bei Bi und Zn — damit zu erklären, dafs im ersten Falle eine Flüssigkeit, im zweiten ein fester Körper vorliegt. Die Bestätigung dessen fand ich darin, dafs bei dem von mir vorgenommenen Vergleich des Potentials des Cu-Amalgams nicht mit dem aus Cu gegossenen Stäbchen, sondern mit dem feinen Cu-Bändchen, aus dem das Stäbchen angefertigt war, die Potentialdifferenz sich nicht auf 0.0184 Volt, sondern blofs auf 0.0102 Volt belief. Jedenfalls folgt aus dem Angeführten, dafs die chemische Natur des Cu auch bei erheblicher Verdünnung mit Quecksilber (auf 0.4 Teile Cu — 99.6 Teile Hg) völlig unverändert bleibt. Kann nach alledem noch die Behauptung aufrecht erhalten werden, dafs Cu mit Hg bestimmte chemische Verbindung gibt — ein Begriff, mit welchem unzertrennlich die Vorstellung von einer mehr oder minder tiefgehenden Veränderung der chemischen Natur der Substanz verbunden ist?

Kapitel III.

Die Mikrostruktur der Quecksilberlegierungen.

Die Anwendung des Mikroskops zur Untersuchung der Legierungen (Mikrophotographie) erwies sich im Laufe des vorigen Jahrzehnts ihren Resultaten nach so fruchtbringend, ja man möchte sogar sagen, so glänzend, dafs es auch bei Behandlung der schwierigen und verwickelten Struktur der Quecksilberlegierungen durchaus von Nutzen schien, zu dieser Methode zu greifen, obgleich man schon a priori sich sagen konnte, dafs gerade in diesem Falle diese Methode weniger ersprieſslich sein werde, wenn man nur an eine Vorbedingung dachte, dafs nämlich zur Untersuchung unter dem Mikroskope die Metallflächen vor allen Dingen gut poliert sein

[1] Dieses wie auch die vorher angeführten Beispiele bringen uns auf den Gedanken, dafs die beste Probe auf Reinheit des Quecksilbers die Bestimmung des Potentials sein würde.

müssen. Ganz abgesehen davon, dafs bei jedem Quecksilbersystem manche Legierungen flüssig und sehr viele breiartig sind, läfst sich auch bei den mehr oder minder festen Legierungen eine für die mikroskopische Untersuchung geeignete Schleiffläche kaum erhalten: in den meisten Fällen wird die weiche Oberfläche des Stückes verwischt und von dem zwischen den einzelnen Krystallen steckengebliebenen Quecksilber amalgamiert, so dafs die Strukturbestimmung unter solchen Verhältnissen selbst bei Anwendung von Beizmitteln sich ziemlich schwierig gestaltet. Eine Ausnahme davon bilden wohl die Legierungen mit sehr geringem Quecksilbergehalt, sowie die quecksilberreichen Kadmiumlegierungen, die eine gute Politur zulassen. Selbst wenn die Quecksilberlegierungen im allgemeinen sich nun auch besser polieren liefsen, würde die Frage durch diese Methode doch wenig gefördert werden; denn da das Quecksilber weniger elektropositiv ist als Zn, Cd, Sn, Pb und Bi, so wird bei Anwendung eines Beizmittels, z. B. einer Säure, flüssiges Quecksilber erhalten werden, und dieses behält keineswegs seine ursprüngliche Gestalt, wie es bei den festen Metallen der Fall ist, sondern zerstreut sich über die gesamte Oberfläche der Legierung und maskiert dadurch die Struktur derselben; tatsächlich trifft dieses Verhalten bei einigen Quecksilberlegierungen nach Anwendung der Beizmittel ein. Unter solchen Verhältnissen hätte die mikroskopische Untersuchung der Amalgame kaum zu irgendwelchen positiven Resultaten geführt, wenn nicht einige derselben zum Glück die wertvolle Eigenschaft besäfsen: bei zweckentsprechender vorsichtiger Darstellung eine glänzende, glatte, die Lichtstrahlen vorzüglich reflektierende Spiegelfläche zu behalten, und sich deshalb auch ohne Politur zur direkten Untersuchung unter das Mikroskop zu eignen.

Die Darstellung der Legierungen mit besagter Spiegelfläche kann folgendermafsen geschehen: die beiden Metalle müssen ohne Luftzutritt z. B. unter einer Schicht von Paraffin oder Vaselinöl geschmolzen werden (Vaselin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und deshalb bequemer zur Handhabung). Während die Legierung noch flüssig ist, mufs dieselbe durch Rühren, z. B. mittelst eines Löffelchens, von etwaigen Häutchen gereinigt und dann abermals unter Vaselinöl zur ungestörten Abkühlung gebracht werden. Als Resultat erhält man eine Legierung mit einer das Licht gut reflektierenden Fläche. Zur schnellen Abkühlung kann die Legierung in kaltes Vaselinöl gebracht werden.

Leider läfst sich bei dieser Methode, d. h. ohne Herstellung von Schleifflächen, sehr schwer eine definitive Antwort auf eine der wichtigsten Fragen nach der Homogenität und der Differenzierung der Legierung geben; jedoch treten die Krystallformen und der allgemeine Charakter der Krystallisation ziemlich deutlich hervor und geben mitunter ganz interessante Aufschlüsse über die Natur der Legierung. Besonders wertvoll erwies sich dies bei der Untersuchung der Kadmiumamalgame. In Anbetracht des Umstandes, dafs die Struktur der Quecksilberlegierungen bis jetzt wenig erforscht ist, fand ich es deshalb angebracht, im folgenden die von mir mittelst der obigen Methode erhaltenen Resultate anzuführen, die eine Bestätigung der aus den beiden vorangegangenen Kapiteln gezogenen Schlufsfolgerungen bilden.

Es zeigte sich, dafs das Wismut vorzüglich aus Quecksilber krystallisiert; dieser Umstand ermöglichte die Erforschung der Struktur der Wismutlegierungen, die sonst durch die Sprödigkeit der quecksilberreicheren derselben und ihren dadurch veranlafsten Zerfall in Pulver ganz verhindert worden wäre. Wenn man die Krystallisation einer grofsen Wismutmenge (einige 100 g) langsam verlaufen läfst, so erhält man sehr grofse, vorzüglich ausgebildete Krystalle, die sich für unmittelbare Messung mit dem Goniometer eignen. Ihrer Form nach sind sie den äufserst charakteristischen Rhomboedern des reinen Wismut erstaunlich ähnlich. Zur Untersuchung wurde eine Legierung genommen, welche auf 30 Atomproz. Bi bis 70 Atomproz. Hg enthielt, und die erhaltenen Krystalle gemessen. Der Winkel an der Spitze ergab sich dann als 87°50′, der von Flächen der Rhomboeder mit dem Pinakoide gebildete −123° 28′. Beim Vergleich dieser Werte mit den von Rosé[1] für das reine Wismut erhaltenen ergibt sich in beiden Fällen eine vollständige Übereinstimmung:

87°40′	123°36′ (Rosé)
87°50′	123°28′ (Puschin).

Offenbar krystallisiert also aus dem Quecksilber das reine Wismut, und die geringfügige Quecksilbermenge, die es dabei einschliefst, ist nichts anderes als eine mechanische Beimengung. Hiernach ist wohl kaum noch die Behauptung von der Existenz bestimmter chemischer Verbindungen zwischen Wismut und Quecksilber,

[1] Rammelsberg, Handbuch der krystallographisch-physik. Chemie, S. 115.

wie z. B. der Verbindung $HgBi_2$, aufrecht zu erhalten. Es ist mir dagegen nicht gelungen, die Struktur der quecksilberreichen Bleilegierungen mit ausreichender Genauigkeit zu untersuchen: bei Krystallisation des Bleis aus dem Quecksilber scheidet es sich in so kleinen Krystallen aus, dafs ihre Untersuchung mit unbewaffnetem Auge sich nicht mehr ermöglichen läfst. Ferner ist auch die Struktur an der Legierungsfläche so undeutlich ausgeprägt, dafs sie sich unter



Fig. 14.

dem Mikroskope auch schwer unterscheiden läfst. Die Krystallisation der bleireichen Legierungen ferner gestaltet sich — wie auch a priori vorauszusehen war — sehr ähnlich der des reinen Bleis; wir sehen hier dieselben senkrecht zueinander stehenden Krystallgebilde, die das reguläre System charakterisieren, zu dem das Blei gehört. Fig. 14 zeigt eine solche Krystallisation bei einer Legierung von 90% Blei.

Von den Zinnamalgamen habe ich Legierungen des verschiedensten Quecksilbergehaltes untersucht. Da zur Entscheidung der Frage nach der Existenz bestimmter Verbindung bei den Legierungen auf Grund ihrer Mikrostruktur zunächst die Bekanntschaft mit der Struktur der reinen Metalle vorausgesetzt ist, so wollen wir uns ein wenig bei der Struktur des reinen Zinns aufhalten. Soweit es den in der einschlägigen Literatur vorhandenen Angaben zu entnehmen ist, wird für das Zinn Dimorphie oder sogar Trimorphie angenommen.

Die Zugehörigkeit einer seiner Formen zum quadratischen System scheint jetzt als feststehend zu gelten.[1] Die zweite bezw. weitere Formen sollen dem rhombischen oder sogar dem regulären System angehören. Indessen zog schon Behrens,[2] der sich eingehend mit der Frage nach des Krystallformen des Zinns und seiner Legierungen beschäftigte, diese Annahme in Zweifel. Derselbe meint: „Die Zinnplättchen zeigten sechsseitige und auch dreiseitige Formen. Diese Tatsache stimmt keineswegs mit der Annahme des quadratischen Systems . . . . Die Schwierigkeiten schwinden aber, wenn wir als Grundform das kubische Rhomboeder oder ein rhomboedrisches Prisma von 120° annehmen . . . . Die Bruchfläche verläuft parallel der Basis des hexagonalen resp. des rhomboedrischen Prismas.“ Somit deutet Behrens, ohne die Frage endgültig zu lösen, doch auf die Möglichkeit einer hexagonalen Form des Zinns hin. Mir scheint, dafs nach der Untersuchung der Zinnamalgame kaum noch Zweifel in dieser Richtung bestehen kann; und wirklich gelang es mir, auch bei der Legierung mit 17 Atomproz. Quecksilber an der unteren Fläche des Krystallstückes einen vorzüglich ausgebildeten sechsstrahligen Stern zu beobachten.

Ich untersuchte darauf die Legierungen mit geringerem Quecksilbergehalt, bei denen eine hexagonale Struktur für irgend welche Zinn-Quecksilberlegierungen kaum zu erwarten war. Es ergab sich, dafs das Gefüge der Zinnlegierungen innerhalb dieses Gebietes überhaupt sehr undeutlich ausgeprägt ist und dafs ferner charakteristische sechsstrahlige Sterne ziemlich selten vorkommen. Immerhin zeigte sich bei sorgfältiger Untersuchung, dafs sogar bei einem Quecksilbergehalt von 3—4 Atomproz. in der Legierung die ganze obere Fläche des Krystallstückes mit Krystallen besät war, bei denen man drei schärfer ausgeprägte, zu einander unter 120° (in derselben Ebene) geneigte Linien beobachten konnte. Die Richtungen des Krystallwuchses verlaufen teils parallel zu diesen Linien, teils sind sie zu denselben unter 60° geneigt. Die quecksilberreicheren Legierungen, zu denen ich mich nunmehr wendete (35—40—50 %), zeigten eine sehr undeutliche Struktur. Ich versuchte deshalb das Zinn aus dem Quecksilber zu krystallisieren. Zu diesem Zwecke wurde eine gröfsere Menge einer Legierung aus 20 Atomproz. Zinn

---

[1] Miller, *Philos. Mag.* **22**, 273.

[2] Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen, S. 50—51.

und 80 Atomproz. Quecksilber dargestellt und unter einer Paraffinschicht langsam abgekühlt. Auf der unteren Fläche der festen Phase konnte man dann charakteristisch krystallisierte Blättchen sehen, welche bei der mikroskopischen Untersuchung eine deutlich ausgeprägte hexagonale Struktur zeigten; es waren reguläre sechsstrahlige Sterne, deren Winkel nach vorgenommener Messung 60° ergaben. Die Krystallisationsrichtung verlief parallel den Strahlen, oder war zu denselben unter 60° geneigt.[1] Dieser Umstand deutet auf die Zugehörigkeit des Zinns zum hexagonalen Systeme und ferner auf die grofse Stabilität der Form, die sich unter Einwirkung der erheblichen Quecksilbermengen (80 Atomproz. oder 87 Gewichtsteile) in ihrer Zusammensetzung nicht verändert hat. Zweitens stellen die angeführten Tatsachen fest, dafs die Struktur der Zinn-Quecksilberlegierungen — von reinem Zinn bis zu den Legierungen mit ziemlich erheblichem Quecksilbergehalte — immer dieselbe bleibt.

Bedeutend besser und schärfer als bei den Zinnamalgamen tritt die Krystallisation bei den Quecksilber-Zinklegierungen hervor. Wenn wir uns zunächst der Struktur des reinen Zinks zuwenden, so finden wir für dasselbe bereits sehr viel Krystallformen angegeben. So teilt es eine Gruppe von Forschern, wie Niklès Rosé, dem regulären Systeme zu, indem sie ihm die Form von Pentagonaldodekaedern zuschreiben; andere wieder, wie Lozan, Solms, Warren de la Rue, definieren es als rhombisches Prisma. Die dritten schliefslich und zwar die zahlreichsten Angaben deuten auf das hexagonale System — in Form von hexagonalen Pyramiden (Schtolba), hexagonalen Prisma (Rosé, Neggerat) und Rhomboedern (Morse und Berton, Rosé). Die Untersuchungen von Behrens ebenso wie die neuesten Untersuchungen von Termié bestätigten vollkommen die Zugehörigkeit des Metalls zum hexagonalen System. In dieser Form kommt das Zink zweifellos auch in den Quecksilberlegierungen vor. Die Struktur der Zn + Hg-Legierungen ist am leichtesten an der unteren Fläche des Krystallstückes zu untersuchen. Die obere Fläche desselben hat, abgesehen von einer derb ausgeprägten Struktur, schwefelmattes Aussehen und zeichnet sich ferner noch durch schlechte Lichtreflexion aus. Bei den dem reinen Zink naheliegenden Legierungen tritt die Krystallisation auch auf der unteren Fläche

[1] Leider waren die von mir für die Zinnlegierungen erhaltenen Mikrophotographien vom Standpunkte der photographischen Technik so ungenügend, dafs ich Abstand davon nehmen mufste, dieselbe hier wiederzugeben.

sehr schwach hervor; wir sehen hier blofs Felder, bunt ausgefüllt mit poligonalen Umrissen. Mit der Zunahme der Quecksilbermenge in der Legierung aber werden diese Umrisse immer deutlicher. Bei einer Legierung mit 10 Atomproz. Quecksilber kann man schon einzelne Krystalle unterscheiden, deren System sich jedoch noch schwer bestimmen läfst; bei 15 Atomproz. Hg steht schon ohne Zweifel fest, dafs die Krystalle dem hexagonalen Systeme angehören. Am besten ist die Krystallisation bei den Legierungen mit 25 Atomproz. Hg ausgedrückt; wir sehen dann glänzende, scharf begrenzte, sechsstrahlige Sterne. Ein solcher Stern ist in Figur 15 dargestellt. Bei weiterer Zunahme der Quecksilbermenge in der Legierung, namentlich bei 35 %, treten die Krystallformen wieder weniger deutlich hervor. Diese Sonderheit ist übrigens sämtlichen Quecksilberlegierungen eigen: bei gewissem Hg-Gehalt tritt ein Deutlichkeitsmaximum der Krystallumrisse ein; ein weiterer Zusatz von Quecksilber ergibt dann weniger entwickelte Formen. Immerhin sind bei 65—60 Atomprozenten Zink die sechsstrahligen Sterne noch vollkommen deutlich zu sehen; der Unterschied besteht lediglich darin, dafs manchmal nicht alle Strahlen gleich gut entwickelt sind. Mitunter sind sogar blofs 1 oder 2 Strahlen zu unterscheiden. Bei den ca. 40 Atomproz. Zink enthaltenden Legierungen wird die Struktur nun sehr undeutlich, doch sind auch hier noch dieselben Strahlen mit den Winkeln von 60° zu beobachten. Es folgt klar, dafs von reinem Zink an bis mindestens zu den Legierungen mit 60 Atomproz. Hg der Charakter der Krystallisation unverändert bleibt.



Fig. 15.

Von den sämtlichen von mir untersuchten Quecksilberlegierungen bieten die des Kadmiums zweifellos das gröfste Interesse für die Untersuchung der Mikrostruktur. Die Krystalle der Kadmiumamalgame sind so scharf ausgeprägt, sie zeigen unter dem Mikroskope so vorzügliche und wohlgestaltete Formen, wie sie selten bei irgend welchen anderen Legierungen zu sehen sind; dabei bietet ihre Gewinnung fast gar keine Schwierigkeiten, da die Kadmium-Amalgame vorzüglich krystallisieren und lange aufbewahrt werden können, ohne selbst an der Luft sich zu oxydieren. Unter einer

Vaselinschicht dagegen können sie ohne Veränderung und ohne sich zu trüben jahrelang aufbewahrt werden.

Über das reine Kadmium war noch bis zum letzten Jahrzehnt die Meinung verbreitet, dafs es in Oktaedern krystallisiere. Diese Ansicht ist jedoch von Behrens[1] widerlegt worden, der nachwies, dafs „die Abgüsse verschiedener Muster des käuflichen Kadmiums niemals Oktaederformen, sondern, im Gegenteil, stets vorzügliche sechsstrahlige Rosetten und gut begrenzte sechsseitige Täfelchen

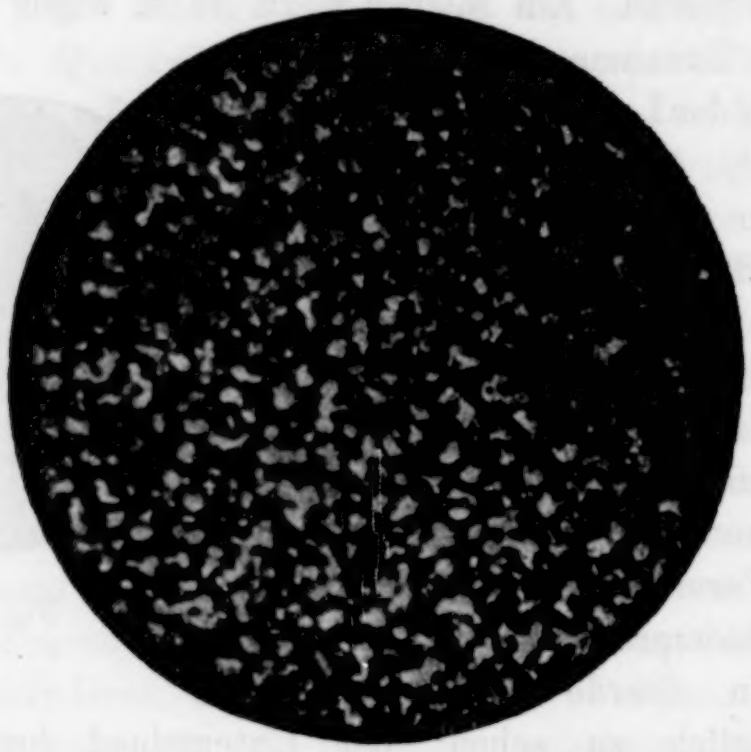


Fig. 16.

ergaben". Termié[2] bestätigte neuerdings vollkommen die Zugehörigkeit des Kadmiums zum hexagonalen Systeme.

Wenn wir nun vom reinen Cd zu dessen Quecksilberlegierungen übergehen, so sehen wir alsbald, dafs auch hier sich die sechsstrahlige Krystallisationsform wiederfindet, ja man kann sogar sagen, dafs diese Form, Dank dem Hg, hier einen hohen Entwickelungsgrad und Vollkommenheit erreicht. Zugleich mufs ich jedoch bemerken, dafs die Kadmiumamalgame ihrer Krystallisation nach in zwei scharf abgegrenzte Kategorien eingeteilt werden müssen. Zu einer gehören alle Legierungen mit einem Kadmiumgehalt von mehr als 63 Atomproz., zur zweiten die Legierungen mit geringerem Cd-Gehalt. Somit stellt sich heraus, dafs der von mir bei der Untersuchung

[1] l. c. S. 54.

[2] Termier, Bulletins de la Societé Mineralogique de France, 1901.

der Schmelzkurve beobachtete Wendepunkt um 63 Atomproz. Cd eine durchaus reale Bedeutung hat: die Legierungen auf der einen Seite des Wendepunktes — in der Richtung von diesem Punkte bis



Fig. 17.

zum Cd — besitzen eine in Fig. 16 dargestellte Struktur, während die dem vom Wendepunkt bis zum reinen Hg führenden Zweige



Fig. 18.

zugehörigen Legierungen die in Figg. 17, 18, 19 gegebene Struktur aufweisen.

Wenn wir dem reinen Kadmium nach und nach immer gröfsere Quecksilbermengen zuführen, so sehen wir bei geringem Hg-Gehalt

(5—10 Atomproz.) unter Mikroskop — ebenso wie bei den Zinklegierungen — helle Felder, bunt gestreift mit poligonalen Umrissen. An den Stellen, wo die Umrisse des Poligons deutlich hervortreten, erweist sich dasselbe als ein mehr oder minder reguläres Sechseck (es ist eine mehr als 100fache Vergrößserung erforderlich).

Mit zunehmendem Quecksilbergehalte verringert sich auf der oberen Fläche des Krystallstückes die Zahl derjenigen Stellen, die wie ein dichtes Netz aussehen; es tritt sodann als überwiegend die



Fig. 19.

in Fig. 16 angedeutete Struktur auf. Bei einer 25—30fachen Vergrößserung sieht man nur eine dichte Masse von einzelnen hellen Punkten, abwechselnd gemischt mit dunklen Flächen. Bei einer 120—150fachen Vergrößserung ist schon deutlich zu unterscheiden, daſs diese hellen Punkte bloſs die mehr konvexen Teile einzelner vieleckigen, durch sechs Seitenflächen begrenzten Krystalle sind (wenn sämtliche Flächen deutlich hervortreten).

Die Seitenflächen der Krystalle liegen nicht in derselben Ebene mit ihren konvexen Teilen und treten deshalb als dunkle Flächen hervor. Offenbar besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen dieser Struktur und der, die sich in Form eines dichten Netzes poligonaler Krystalle darstellt: der Unterschied ist lediglich der, daſs im ersten Falle die Legierung bedeutend mehr Quecksilber enthält, als im zweiten, und die Krystalle infolgedessen viel freier — nicht nur in einer Ebene — wachsen können, wobei sie jedoch dieselbe sechsseitige Begrenzung behalten. Wieviel Quecksilber wir

von nun ab der Legierung auch zuführen — der Charakter der Krystallisation bleibt derselbe; so verhält es sich bis zu einem Gehalt von 63 Atomproz. Cd (es wurden verschiedene Legierungen bis 63.5 Atomproz. beobachtet). Gleichgültig, ob wir die Struktur der oberen oder der unteren Fläche des Krystallstücks beobachten: dieselbe ist überall gleich gut ausgebildet. Nunmehr genügt aber ein Zusatz von 1% Hg zu der Legierung mit 63.5 Atomproz. Cd, um den Charakter der Krystallisation sofort zu ändern. Am deutlichsten tritt dies bei einem Quecksilbergehalt von 40 Atomproz. ein und ist in Figg. 17, 18, 19 dargestellt. Auf der unteren Fläche des Krystallstückes ist dabei schwer irgend etwas zu unterscheiden; auf der oberen aber lenken dafür sehr schöne Krystalle von regulären sechsstrahligen Sternen, Pyramiden, oder in Form von Pflanzenblättern, bei denen jede Ader gegen den Mittelnerv unter annähernd 60° geneigt ist, unsere Aufmerksamkeit auf sich. Unter dem Mikroskope gesehen, geben die Krystalle ein wunderschönes Bild, u. a. auch deshalb, weil sie besonders gut, besser als alle anderen von mir untersuchten Amalgame, das Licht reflektieren.

Nicht nur durch die Form, sondern besonders durch die Gröfse unterscheiden sich diese Krystalle von den poligonalen Gebilden: während die letzteren nur bei erheblicher Vergröfserung zu sehen sind, sind die stern- und blattförmigen Krystalle auch dem unbewaffneten Auge sichtbar und überschreiten oft die Länge von 1 cm.

Es mufs jedoch bemerkt werden, dafs man aus einem poligonalen Kadmiumamalgam unter gewissen Bedingungen mikroskopische sternartige, sechsstrahlige Formen erhalten kann. Wenn wir ein geschmolzenes poligonales Amalgam (d. h. eine Legierung mit mehr als 63 Atomproz. Kadmium) langsam erkalten lassen, so lassen sich auf der unteren Fläche des Krystallstückes — wo die Erkaltung bedeutend langsamer und auch regelmäfsiger als auf der oberen Fläche fortschreitet — manchmal kleine, gewöhnlich nicht vollständig entwickelte, sechsstrahlige Sternchen beobachten. Dasselbe Ergebnis, und zwar in bedeutend schärfer ausgeprägter Form, läfst sich auch auf anderem Wege erreichen. Wenn man ein geschmolzenes Poligonalamalgam sehr schnell erkalten läfst, indem man es in ein Gefäfs mit kaltem Vaseline Öl hineingiefst, so zeigt sich unter dem Mikroskop, dafs das ganze Gesichtsfeld mit einer ungeheuren Menge von kleinen, vorzüglich ausgeprägten sechsstrahligen Sternchen besät ist (Figur 20). Diese Sternchen aber unterscheiden sich ihrer Gröfse und Form nach scharf von dem

verzweigten Kadmiumamalgam (welches weniger als 63 Atomproz. Cd enthält). Wenn wir nun dieselbe Erkaltungsmethode beim verzweigten Amalgam anwenden, so ändert sich der gewöhnliche Charakter seiner Krystallisation nicht im geringsten: die Zeichnung wird blofs feiner und zarter. Somit mufs also die Existenz von zwei Arten der Kadmiumamalgame — der poligonalen und der verzweigten, entsprechend den beiden Abschnitten der Schmelzkurve — als unzweifelhaft bestehend angenommen werden. Von diesen

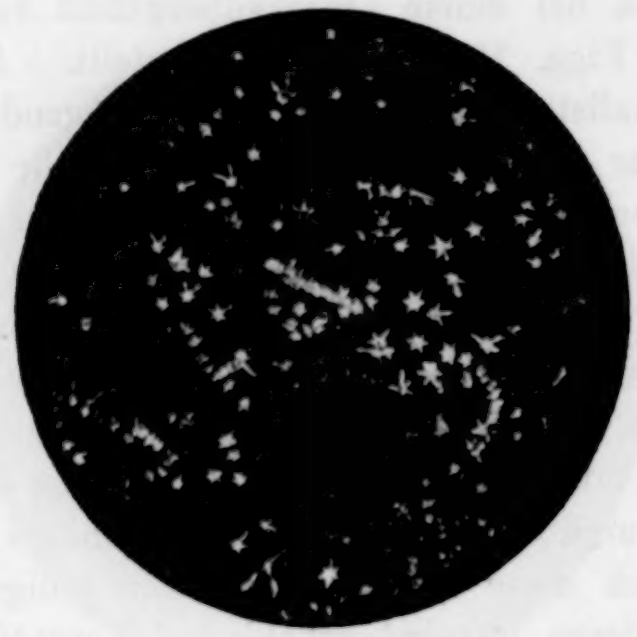


Fig. 20.

beiden Formgestaltungen stellt das poligonale Amalgam zweifellos die isomorphe Mischung von Kadmium und Quecksilber dar, die nach der Form des Kadmiums krystallisiert.

Daraus mufs folglich geschlossen werden, dafs das verzweigte Amalgam die festen Lösungen (vergl. das Kapitel über die Schmelzbarkeit)[1] von Kadmium mit Quecksilber, krystallisiert nach der Form des Quecksilbers, darstellen.

Diese Annahme wäre im höchsten Grade wahrscheinlich, wenn sie nicht der üblichen Ansicht widerspräche, dafs das Quecksilber zum regulären System gehöre.

---

[1] Dafs das verzweigte Amalgam einer bestimmten Verbindung von Kadmium mit Quecksilber nicht entspricht, folgt schon daraus, dafs wiederholt vorgenommene Versuche jedesmal wieder bewiesen, dafs die Veränderung der Mikrostruktur der Legierung stets ausschliefslich bei einem Gehalt von ungefähr 63 Atomprozenten Kadmium erfolgt. Dieses Ergebnis deckt sich auch vollkommen mit den nach der Schmelzmethode erhaltenen Resultaten. Die Formel der Verbindung $Cd_{63}H_{37}$ und auch $Cd_{17}Hg_{10}$ ist aber für eine Metallverbindung viel zu kompliziert, um einigermafsen glaubwürdig zu erscheinen.

Die Untersuchung der Mikrostruktur der Amalgame nötigt jedoch dazu, von neuem die Frage der Krystallformen des reinen Hg auf die Tagesordnung zu setzen. Nehmen wir z. B. das Kadmiumamalgam; das verzweigte Cadmiumamalgam gehört zweifellos zum hexagonalen System. Für das Quecksilber — wie bis vor kurzem auch für das Kadmium — nahm man gewöhnlich an, dafs die Amalgame dem regulären System angehören. In diesem Falle müfste aber der Zweig der Schmelzkurve des Kadmiumamalgams — von 63 Atomproz. bis zum reinen Quecksilber — aus zwei Abschnitten bestehen, von denen der eine den hexagonalen Krystallen, der zweite den regulären Formen entspräche. Es ist indessen bekannt,[1] dafs die geringfügigste dem Quecksilber zugesetzte Kadmiummenge die Ausscheidungstemperatur der ersten Krystalle nicht erniedrigt, sondern im Gegenteil erhöht, und dafs ferner der entsprechende Kurvenzweig, wie aus Figur 2 ersichtlich ist, unstetig verläuft. Es fragt sich, wo liegt denn das Ausscheidungsgebiet des Hg in regulären Krystallen? Die Frage ist schwer zu beantworten. Sie entfällt aber von selbst bei der Annahme, dafs Hg, wenigstens in den Legierungen mit Kadmium und mit Zinn, im festen Zustande in hexagonale Formen übergeht. In diesem Falle wäre auch die Leichtigkeit erklärlich, mit welcher das Quecksilber isomorphe Mischungen mit solchen hexagonalen Elementen wie Cd und Zinn bildet. Die Stellung des Quecksilbers im periodischen System widerspräche dieser Annahme nicht im geringsten; in der zweiten Reihe des periodischen Systems stehen zusammen mit dem Quecksilber die Metalle Be, Mg, Zn und Cd. Für alle diese Metalle ist die Krystallform bereits schon fest bestimmt, und zwar ist ihre Zugehörigkeit zum hexagonalen System festgestellt. Es wäre deshalb auch nicht merkwürdig, wenn das Quecksilber seiner Krystallform nach mit diesen, ihm chemisch nahe verwandten Metallen übereinstimmte.

Zum Schlusse dieser Darlegung können wir sagen, dafs die Struktur der Quecksilberlegierungen von Zn, Pb, Bi, Cd und Sn im allgemeinen ähnlich der Struktur der reinen Metalle ist. Schon dieser Umstand allein erweckt Zweifel an der Existenz bestimmter chemischer Verbindungen. Wenn wir noch die Resultate der mikroskopischen Untersuchung mit den durch die Untersuchung der Erstarrungskurven und der elektromotorischen Kräfte erzielten Ergeb-

---

[1] Tammann, *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 441.

nissen vergleichen, so zwingt uns die völlige Übereinstimmung in allen drei Fällen zu dem Schlusse, dafs die Amalgame der schweren Metalle der Bildung von festen Lösungen oder isomorphen Gemischen entsprechen, und dafs die Annahme von der Existenz bestimmter chemischer Verbindungen, die verschiedene Autoren machen zu können glauben, keine experimentelle Grundlage besitzt.

Die vorliegende Arbeit ist im Elektrotechnischen Institute Kaiser Alexander III. im phys.-chem. Laboratorium von Prof. N. S. Kurnakoff ausgeführt worden.

Physikalisch-chem. Gesellschaft an der Kais. Universität zu St. Petersburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1903.

Literaturübersicht.

Allgemeines.

Die tellurische Verbreitung der Elemente in Beziehung zu ihrem Atomgewicht, von WILLIAM ACKROYD. (*Chem. News* **86**, 187—88.)

Der Verfasser weist auf die nicht unbeachtet gebliebene Tatsache hin, dafs in den einzelnen natürlichen Gruppen die Häufigkeit der Elemente sich in umgekehrtem Sinne ändert, wie das Atomgewicht. *A. Thiel.*

Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Zusammensetzung und Bau, von J. J. KANONNIKOFF. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 575—97.)

Neue Methode zur Bestimmung der Dampfdichte von Metalldämpfen und eine experimentelle Anwendung auf die Fälle von Natrium und Quecksilber, von FRANK B. JEWETT. (*Phil. Mag.* [6] **4**, 546—54.)

In eine evakuierte Glaskugel läfst der Verfasser aus einem Ansatzgefäfs bei einer bestimmten Temperatur das Metall verdampfen und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht des in die Kugel gelangten Metalls. *A. Thiel.*

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts mittels Aräometer, von CARL HEIM. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 1118.)

Über die Bildung von Flüssigkeitstropfen und die Gesetze von Tate, von PH. A. GUYE und F. LOUIS PERROT. (*Compt. rend.* **135**, 621—23.)

Über die Bildung flüssiger Tropfen und das Gesetz von Tate, von A. LEDUC und P. SACERDOTE. (*Compt. rend.* **135**, 732—33.)

Über die Extrapolation des Schmelzpunktes für den chemisch-homogenen Stoff aus den Messungen der Isobare der Volume in der Nähe des Schmelzpunktes, von VALENTINE SSOBOLEWA. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 75—80.)

Neue Untersuchungen über feste Lösungen, von GUISEPPE BRUNI. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **11**, II, 187—95.)

Der Verfasser hat in Gemeinschaft mit L. Mascarelli und M. Padoa weitere Untersuchungen an organischen Stoffen angestellt, um den Zusammenhang zwischen Konstitution und Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, aufzufinden. *A. Thiel.*

Verlangsamte Verbindung von Säuren und Basen (Vorläufige Mitteilung), von Fr. Meyer. (*Chem. Zeitschr.* **2**, 92—93.)

Wenn ein mit Kalilauge gefülltes, einseitig geschlossenes Rohr mit dem offenen Ende in gekühlte Schwefelsäure von gleicher Dichte gestellt wird, so erfolgt die Vereinigung langsam und dauert wochenlang. Bei umgekehrter Anordnung und bei Anwendung nicht gekühlter Säure geht die Reaktion sehr rasch vor sich.

Der Grund zu diesem Phänomen ist offenbar darin zu suchen, dafs die Wasserstoffionen eine ausgezeichnet hohe Beweglichkeit besitzen. Sie werden also in das mit Kalilauge gefüllte Rohr rasch eindringen und die Bildung einer scharfen Grenzschicht hervorrufen, die ja immer nur in der Richtung der voraneilenden Ionenart gut ausgeprägt ist. Dafs die Diffusion, die dann nur durch diese begrenzte Schicht erfolgen mufs, in bekannter Weise langsam fortschreitet, ist einleuchtend. Im anderen Falle wird keine Grenzschicht gebildet, wenn die Wasserstoffionen aus dem Rohre heraus in die aufsen befindliche Lauge diffundieren, sondern die Diffusion erfolgt dann auf grofsen Flächen, also sehr rasch. Temperaturerhöhung begünstigt turbulente Erscheinungen.

Im übrigen ist eine exakte Nachprüfung dieser Vorgänge, bei denen sehr leicht auch ganz andere Verhältnisse eine wichtige Rolle spielen können, recht wünschenswert. *A. Thiel.*

Ebullioskopie der flüchtigen Substanzen und über das Molekulargewicht einiger anorganischer Chloranhydride und des Jods, von G. Oddo. (*Gaz. chim. ital.* **32**, II, 97—106.)

Eine Differentialmethode zur Bestimmung kleiner Gefrierpunktsdepressionen, von Herbert Hausrath. (*Ann. Phys.* [4] **9**, 522—54.)

Die Gefriertemperatur der Lösung wird mit der des reinen Lösungsmittels mit Hilfe eines Thermostromes verglichen, indem von den Lötstellen eines Thermoelements die eine in die Lösung, die andere in das Lösungsmittel getaucht wird. *A. Thiel.*

Die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht und den Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Anwendung auf die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids, von J. Brode. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 1081—89.)

Beitrag zur Theorie einiger technischer Reduktions- und Oxydationsprozesse, von G. Bodländer. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 833—43.)

Durch Berechnung der freien Bildungsenergie des Kohlenoxyds aus den Gleichgewichtsverhältnissen zwischen Kohlenstoff, seinen Oxyden und Sauerstoff hat der Verfasser gefunden, dafs Kohlenoxyd bei höheren Temperaturen beständiger wird. Hieraus zieht er Schlüsse auf den theoretischen Verlauf technischer Oxydations- und Reduktionsprozesse. *A. Thiel.*

Dampfdrucke ternärer Gemische, von F. A. H. Schreinemakers. (*Arch. néerland. sc. exact. et nat.* [2] **7**, 99—265.)

Der Verfasser gibt eine Zusammenfassung unserer Kenntnisse von dem Verhalten ternärer Gemische als homogener und als heterogener Systeme und bespricht im Zusammenhange die Ergebnisse seiner ausgedehnten Experimentaluntersuchungen, die im wesentlichen die Grundlage dieser Kenntnisse bilden. *A. Thiel.*

Destillation binärer Gemische, von Lord Rayleigh. (*Phil. Mag.* [6] **4**, 521—37.)

Die Arbeit umfafst neben einer theoretischen Besprechung des vorliegenden Phänomens äufserst sorgfältige Experimentaluntersuchungen über die Verdampfung von Gemischen von Wasser mit Alkohol, Essigsäure, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Ammoniak. *A. Thiel.*

Die molekulare Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen, von Edgar von Pickardt. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 17—49.)

Die Krystallisationsgeschwindigkeit eines Lösungsmittels wird durch äquimolekulare Mengen gelöster Stoffe um gleich viel vermindert. Diese Verminderung ist nicht der einfachen Konzentration proportional, sondern der Quadratwurzel daraus, bei Anwesenheit mehrerer gelöster Stoffe der Quadratwurzel aus der Summe der Konzentrationen. *A. Thiel.*

Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge von Mineralien, von W. Meyerhoffer. (*Zeitschr. Krystall.* **36**, 593—97.)

Die auf die Abscheidung von Salzen aus gemeinsamen wässerigen Lösungen neuerdings, insbesondere von van't Hoff und seinen Mitarbeitern angewandten Gesichtspunkte und Darstellungsformen lassen sich mit Vorteil auch auf die Ausscheidung von Mineralien aus Schmelzen übertragen. *A. Thiel.*

Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers. 28. Die künstliche Darstellung von Kaliborit, von J. H. van't Hoff. (*Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin* **1902**, 1008—12.)

Nachtrag zu meiner Abhandlung: Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten, von Alexander Findlay. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 110—12.)

Elektrische Leitfähigkeit von Metallen und ihren Dämpfen, von R. J. Strutt. (*Phil. Mag.* [6] **4**, 596—605.)

Die spezifische Leitfähigkeit des gesättigten Quecksilberdampfes nimmt mit der Temperatur sehr bedeutend zu, bleibt aber auch bei Rotglut noch weit unter der des flüssigen Quecksilbers bei derselben Temperatur, während sie rund 2 Millionen mal so grofs ist, wie die des unter einer Atmosphäre Druck stehenden Dampfes bei derselben Temperatur. *A. Thiel.*

Über die Leitfähigkeit von gepreſsten Pulvern. II. Mitteilung: Die Leitfähigkeit von Metalloxyden und Sulfiden, von Franz Streintz. (*Ann. Phys.* [4] **9**, 854—85.)

Prinzip der elektrolytischen Dissoziierung und Leitung in Gasen, Elektrolyten und Metallen, von J. Stark. (*Naturw. Rundschau* **17**, 533—36; 549—51.)

Zusammenfassung der auf die Beobachtungen der Leitung der Elektrizität in Gasen gegründeten Anschauungen über elektrolytische Dissoziation und Leitung. *A. Thiel.*

Einfluſs der Temperatur auf das Leitvermögen elektrolytischer Lösungen, von W. R. Bousfield und T. Martin Lowry. (*Proc. Roy. Soc. London* **71**, 42—54.)

Die äquivalente Beweglichkeit des Wasserstoffions, aus Überführungsversuchen mit Salzsäure abgeleitet, von A. A. Noyes und G. V. Sammet. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 944—68.)

Die Überführung wurde unter Anwendung von Silberanoden bewirkt, so daſs keine fremden Metallionen an der Stromleitung teilnehmen konnten. Die Beweglichkeit des Wasserstoffions wurde bei 10^0 zu 288.7, bei 30^0 zu 389.1 gefunden. Die ermittelten Werte sind sehr merklich höher, als die bis jetzt geltenden. *A. Thiel.*

Existenz freier Ionen in wässerigen Lösungen von Elektrolyten, von Julius Olsen. (*Amer. Journ. Science* (*Sill.*) [4] **14**, 237—48.)

Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen, von J. B. Goebel. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 59—67.)

Den für die starken Elektrolyten von Nernst berechneten Einfluſs der Ionen aufeinander und auf die ungespaltenen Molekeln (*Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 493) wertet der Verfasser für Kaliumchlorid und Natriumchlorid aus. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich dabei für Natriumchlorid doppelt so grofs, wie für Kaliumchlorid.

A. Thiel.

Über die modernen Lösungstheorien, von J. Traube. (*Chem. Ztg.* **26**, 1071—74.)

Neue Versuche über die Grenze der Stromstärke einer Kette, die der Äufserung einer in einem Voltameter sichtbaren elektrolytischen Wirkung entspricht, von Berthelot. (*Compt. rend.* **135**, 485—92.)

Untersuchungen über Elemente, welche auf die gegenseitige Einwirkung von zwei Salzlösungen begründet sind, von Berthelot. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, 145—271.)

Über die Dissoziationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette, von G. Preuner. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 50—58.)

Aus dem Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff und dem von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Wasser bei 1000° berechnet der Verfasser das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers bei derselben Temperatur, dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur und die freie Bildungsenergie des Wassers. Er kommt dabei zu Werten, die mit den aus der E.M.K. der Knallgaskette berechneten gut übereinstimmen. *A. Thiel.*

Über Amalgampotentiale, von Max Reuter. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 801—08.)

Das Potential von Kaliumamalgam steigender Kaliumkonzentration bis zu reinem Kalium wurde in einer Lösung von Lithiumchlorid in Methylalkohol bei −80° gemessen. Aus der Potentialkurve geht die Existenz einer Verbindung KHg_{12} hervor. *A. Thiel.*

Dünne Metallplatten, erhalten durch kathodische Zerstäubung, von L. Houllevigue. (*Compt. rend.* **135**, 626—27.)

Mit Hilfe der Entladungen eines Ruhmkorff lassen sich Metallkathoden verstäuben; eine zwischen Anode und Kathode gebrachte Glasplatte läfst sich so mit einer sehr feinen Schicht verstäubten Metalls überziehen. Diese Überzüge reflektieren das Licht stark, sind für Licht in beschränktem Mafse durchlässig und geben Interferenzfarben. *A. Thiel.*

Über den Einfluss des Kathodenmaterials bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper, von Walther Löb. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 778—79.)

Bei Anwendung desselben Elektrodenpotentials scheint das Material der Elektrode ohne wesentlichen Einflufs auf den Verlauf der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol zu sein. *A. Thiel.*

Selbststrahlende Materie, Atome und Elektronen, von Paul Köthner. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 1153—68.)

Eine Zusammenfassung der Kenntnisse über die Beziehungen zwischen Röntgen-, Kathoden- und Becquerelstrahlen auf Grund der Fortschritte der in den letzten Jahren unternommenen Forschungen. *A. Thiel.*

Über die Natur der positiven Elektronen, von W. Wien. (*Ann. Phys.* [4] **9**, 660—64.)

Über die chemischen Wirkungen der Kanalstrahlen, von G. C. Schmidt. (*Ann. Phys.* [4] **9**, 703—11.)

Die von der positiven Elektrode ausgehenden Kanalstrahlen haben an sich keine chemische Wirkung, vermögen aber das Gas, das sie passieren, zu aktivieren, d. h. in Atome zu spalten und damit besonders reaktionsfähig zu machen. Wasserstoff wirkt unter diesen Umständen stark reduzierend, Sauerstoff stark oxydierend. Diese Wirkung äufsert sich auch dann, wenn der reagierende Körper selbst von den Strahlen nicht getroffen wird. *A. Thiel.*

Ein Beitrag zur Kenntnis spektroskopischer Methoden, von H. Konen. (*Ann. Phys.* [4] **9**, 742—80.)

Notiz über den Einflufs des Quecksilberdampfes auf das Heliumspektrum, von J. Norman Collie. (*Proc. Roy. Soc. London* **71**, 25—27.)

Über die orientierende Wirkung des Lichtes auf das Sublimat bei der Sublimation an der Sonne, von P. N. Raikow. (*Chem. Ztg.* **26**, 1030—32.)

Viele leicht sublimierende Stoffe setzen sich im Vakuum an dem belichteten Teile der Gefäfswand ab, obgleich dort die Temperatur nicht am niedrigsten ist. *A. Thiel.*

Reaktionsgeschwindigkeit, bevor vollständiges Gleichgewicht und der Übergangspunkt erreicht sind. III., von Meyer Wildermann. (*Phil. Mag.* [6] **4**, 468—89.)

Katalyse und Katalysatoren, von Max Bodenstein. (*Chem. Ztg.* **26**, 1075—79.)

Der Verfasser bespricht eingehend das Wesen der Katalyse und die verschiedenen bekannten Typen katalytischer Vorgänge. Der individuelle Charakter der Katalysatoren und die im heterogenen System obwaltenden komplizierten Verhältnisse lassen die Versuche, alle hierher gehörenden Phänomene unter einen Gesichtspunkt zusammenzufassen, aussichtslos erscheinen. *A. Thiel.*

Anorganische Chemie.

Die Zersetzung von Wasserdampf durch den elektrischen Funken, von D. L. Chapman und F. Austin Lidbury. (*Journ. Chem. Soc. London* **81**, 1301—10.)

Es handelt sich bei der durch den elektrischen Funken bewirkten Zersetzung des Wasserdampfes nicht um ein der Elektrolyse von Flüssig-

keiten analoges Phänomen, da Sauerstoff an beiden Elektroden abgeschieden wird, während der Wasserstoff sich hauptsächlich im mittleren Teile der Funkenstrecke vorfindet. *A. Thiel.*

Die Gefrierpunktserniedrigung von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd durch gewisse Salze und Säuren, von Harry C. Jones und Charles G. Carroll. (*Amer. Chem. Journ.* **28**, 284—91.)

Hydrotetroxyd und Ozonsäure, von A. Bach. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3424—25.)

Der Verfasser glaubt die Ozonsäure H_2O_4, deren Salz Baeyer und Villiger durch Einwirkung von Ozon auf Kalilauge erhielten, früher auch durch Ansäuern einer Lösung von Kaliumtetroxyd erhalten zu haben und hält das von Baeyer und Villiger erhaltene Salz für KHO_4, also ein saures Salz des mit der Ozonsäure identischen Hydrotetroxyds. *A. Thiel.*

Versuche über die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat, von G. H. Burrows. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 417—26.)

Die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat an Kupferelektroden gibt sehr gute Ausbeuten bei hoher Anodenstromdichte, während Variation der Kathodenstromdichte keinen wesentlichen Einfluſs hat. Eine entscheidende Rolle spielt hier die Natur des Elektrodenmaterials. *A. Thiel.*

Über die Perchlor- und Perjodsäure, von A. Astruc und H. Murco. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 929—30.)

Im Gegensatze zu der deutlich einbasischen Perchlorsäure zeigt Perjodsäure bei der Titration mehrbasischen Charakter. *A. Thiel.*

Die Farbe jodhaltiger Verbindnngen, von Ida Smedley. (*Chem. News* **86**, 188—89.)

Untersuchung über das Jodpentafluorid, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **135**, 563—67.)

Beim Behandeln von Jod mit Fluor tritt exotherme Vereinigung zu Pentafluorid, JF_5, ein. Letzteres ist eine farblose, bei 8° gefrierende, bei 97° siedende Flüssigkeit, die sich bei Berührung mit Wasser in Jodsäure und Fluorwasserstoff umwandelt; auch sonst ist ihre Reaktionsfähigkeit sehr groſs. Bei 500° erfolgt ein Zerfall unter Jodabscheidung. *A. Thiel.*

Verbesserte Reaktionen und Darstellungsmethoden des Ozons. Ursol D als Reagens auf Ozon, von Carl Arnold und Curt Mentzel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2902—07.)

Tetramethyl-p-p′-diamidodiphenylmethan wird in methylalkoholischer Lösung durch freies oder in Wasser gelöstes Ozon rotviolett gefärbt; diese Reaktion gibt kein anderes bekanntes Oxydationsmittel. Ursol D ist überhaupt nicht zu brauchen, da es nicht mit reinem Ozon reagiert, sondern nur mit den Verunreinigungen des Ozons. *A. Thiel.*

Über Ozonsäure, von Adolf Baeyer und V. Villiger. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3038—39.)

Ozon bildet nicht nur mit festem Kaliumhydroxyd gelbbraunes Kaliumtetroxyd, sondern gibt auch beim Einleiten in 40%ige Kalilauge bei tiefer Temperatur, nach der auftretenden Färbung zu schliefsen, vermutlich ebenfalls das Tetroxyd. Die entstandene Verbindung zerfällt sehr leicht bei höherer Temperatur und beim Verdünnen der Lösung. Rubidium verhält sich dem Kalium ganz analog. Die Verfasser sprechen die Tetroxyde als Salze der „Ozonsäure", H_2O_4, an. *A. Thiel.*

Über die Bildung der Dithionsäure, von Julius Meyer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3429—30.)

Synthese der wasserfreien Alkali- und Erdalkalihydrosulfite, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **135**, 647—54.)

Wasserfreie Hydrosulfite, Salze der Säure $H_2S_2O_4$, entstehen bei der Einwirkung eines Gemisches gleicher Volumina Wasserstoff und Schwefeldioxyd auf Metallhydride bei gewöhnlicher Temperatur (nur bei Lithium und Strontium sind etwas höhere Temperaturen nötig). Die Reaktion verläuft ohne Nebenreaktionen. Durch Umkrystallisieren aus Wasser können zum Teil Hydrate erhalten werden. *A. Thiel.*

Zur Theorie des Bleikammerprozesses, von E. Haagn. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 1135—38.)

Einwirkung von Tellur und Selen auf Gold- und Silbersalze, von R. D. Hall und Victor Lenher. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 918—27.)

Durch Tellur wird aus Goldsalzlösung Gold, aus Silbersalzlösung Silbertellurid gefällt. Selen wirkt auf Silbersalzlösungen in der Kälte, auf Goldsalzlösungen erst in der Siedehitze ein unter Bildung analoger Fällungen. *A. Thiel.*

Über die Stereochemie des Stickstoffs, von A. Reychler. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 974—79.)

Über eine allgemeine Bildungsweise der Metallnitride, von Guntz. (*Compt. rend.* **135**, 738—40.)

Nitride lassen sich herstellen durch Wechselwirkung zwischen Lithiumnitrid, Li_3N, und Metallchloriden. *A. Thiel.*

Studien über die Säuren des Phosphors. Reaktion zwischen phosphoriger Säure und Quecksilberchlorid, III. Mitteilung, von C. Montemartini und U. Egidi. (*Gaz. chim. ital.* **32**, II, 182—96.)

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod in saurer Lösung, die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion und das Gleichgewicht zwischen denselben, von J. R. Roebuck. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 365—98.)

Für verdünnte Lösungen wird die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $AsO_3''' + J_3' + H_2O \rightleftarrows AsO_4''' + 3J' + 2H^{\cdot}$ durch den der Theorie entsprechenden Ausdruck $\frac{a.b}{x.y^3.z^2}$ dargestellt (die Bedeutung der Zeichen ist ohne weiteres klar), während bei höheren Konzentrationen Jodionen und Wasserstoffionen zu stark wirken. *A. Thiel.*

Antimonpentajodid, von R. W. Emerson Mac Ivor. (*Chem. News* **86**, 223—24.)

An Stelle des Pentajodids erhielt der Verfasser stets ein Gemenge von Trijodid und Jod. *A. Thiel.*

Über radioaktives Wismut (Polonium), von W. Marckwald. (*Chem. Ztg.* **26**, 895—96.)

Das aus radioaktiven Wismutlösungen durch metallisches Wismut niedergeschlagene Metall zeigt die Wirkung der Poloniumpräparate in besonders ausgezeichneter Weise. Es macht die Luft leitend, wirkt auf die photographische Platte und erregt lebhafte Phosphoreszenz, z. B. im Diamant, den man auf diese Weise höchst einfach von unechten Diamanten unterscheiden kann. *A. Thiel.*

Darstellung und Eigenschaften eines neuen Vanadiumsilicids, von H. Moissan und Holt. (*Compt. rend.* **135**, 493—97.)

Durch Zusammenschmelzen von Vanadiumoxyden mit Silicium im elektrischen Ofen wird aufser dem schon bekannten VSi_2 auch das neue Silicid V_2Si erhalten. Es krystallisiert in silberweifsen Prismen und zeigt bedeutende Härte. *A. Thiel.*

Über die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silikatschmelzen, von R. von Hasslinger. (*Monatsh. Chem.* **23**, 817—22.)

Aus der durch Entzündung von Magnesium- und Aluminiumpulver mit Eisenoxyd unter Zusatz von etwas Graphit erhaltenen Schmelze konnte nach dem langsamen Abkühlen der Verfasser kleine Diamanten isolieren. Es scheint also die Gegenwart des Flufsmittels die Geschwindigkeit der Umwandlung des metastabilen Diamanten in den stabilen Graphit herabzusetzen; wahrscheinlich ist der Kohlenstoff in der flüssigen Schmelze gelöst. *A. Thiel.*

Die Reaktionsgleichung bei der Calciumcarbidreduktion, von F. von Kügelgen. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 781—83.)

Die von B. Neumann behauptete Entstehung von Kohlenoxyd beim Reduzieren mit Carbid bestreitet der Verfasser und schreibt das Vorhandensein von Kohlenoxyd in den Reaktionsgasen der Durchlässigkeit der Tiegel für die Heizgase zu. *A. Thiel.*

Notiz über die Darstellung von metallischem Lithium, von Samuel A. Tucker. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1024—25.)

Über das Lithiumspektrum, von August Hagenbach. (*Ann. Phys.* [4] **9**, 729—41.)

Verfahren zur Gewinnung metallischen Calciums, von Wilhelm Borchers und Lorenz Stockem. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 757—58.)

Durch Schmelzflufselektrolyse mit hoher Kathodenstromdichte läfst sich Calcium aus Chlorcalcium in schwammigem Zustande abscheiden, wenn die Temperatur zwischen den Schmelzpunkten von Chlorcalcium und Calcium gehalten wird. Durch Umschmelzen wird das Calcium von noch anhaftendem Chlorid befreit. In der Umgebung des Metalls findet sich in der Schmelze ein roter Körper vor, der als Calciumchlorür angesprochen wird. *A. Thiel.*

Die elektrolytische Abscheidung reinen Strontiums, von Wilhelm Borchers und Lorenz Stockem. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 759.)

Reines Strontium, das, ähnlich wie das Calcium, aus dem Chlorid durch Elektrolyse dargestellt werden kann, ist ein Metall von silberweifser Farbe und etwa der Härte des Bleis. *A. Thiel.*

Über Baryumammonium und Baryumamid, von Mentrel. (*Compt. rend.* **135**, 740—42.)

Bei Temperaturen unter -15^0 verbindet sich Baryum mit Ammoniak zu Baryumammonium, $Ba(NH_3)_6$; dieses geht oberhalb -15^0 in Baryumamid $Ba(NH_2)_2$ über. Baryumamid seinerseits zerfällt bei höheren Temperaturen (über 650^0) in Baryumnitrid, Ba_3N_2. Die zwischen Baryumammonium und Baryumamid und Ammoniak, sowie zwischen Baryumamid und Baryumnitrid und Ammoniak bestehenden interessanten Gleichgewichtsverhältnisse verdienten noch eine systematische Untersuchung. *A. Thiel.*

Über Radium und radioaktive Stoffe, von F. Giesel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **135**, 3608—11.)

Dem Verfasser ist die Reindarstellung des Radiumbromids gelungen. Radiumsalze färben die Flamme rein karminrot und geben ein glänzendes Flammenspektrum. Bemerkenswert ist das chemische Verhalten des Radiumbromids. Es gibt in reinem und in gelöstem Zustande allmählich Brom ab und geht in Hydroxyd oder Karbonat über; die Luft wird dabei ozonisiert; die wässerige Lösung enthält Hypobromit; sie entwickelt während ihrer Zersetzung ein farbloses Gas, welches aktiv ist und Fluoreszenz erregt; seine chemische Natur ist noch nicht erforscht. Reine Radiumsalze sind so stark aktiv, dafs sie Alkalihaloide in kurzer Zeit deutlich färben (reduzierende Wirkung der Becquerelstrahlen). Die Resultate der schönen Arbeiten von Marckwald über das Polonium hat der Verfasser bestätigen können. Ein sehr empfindliches Reagens auf die leicht absorbierbare Strahlung des Poloniums ist die Sidot(Zink-)blende, die dadurch zu intensivem Leuchten veranlafst wird. *A. Thiel.*

Über das Verhalten von Chlormagnesium im Dampfkessel, von Walther Feld. (*Chem. Ztg.* **26**, 1099—1101.)

Der Verfasser bespricht die Arbeit von Ost über das gleiche Thema (*Chem. Ztg.* **26**, 819) und spricht sich im Gegensatze zu Ost für die primäre Zersetzung des Kesselwassers durch Eisen bei Gegenwart von Elektrolyten, besonders Magnesiumchlorid, aus.

Seine Annahme, dafs Eisen mit Lösungen von Elektrolyten aufser Magnesiumchlorid unter Bildung von Ferrihydroxyd, d. h. Ferriionen, reagieren könne, ist jedoch bei Abwesenheit von Luftsauerstoff unwahrscheinlich, da die Reaktion ohne die Wirkung eines Oxydationsmittels bei der Bildung von Ferroionen stehen bleibt, eine Oxydation zu Ferriionen unter Abspaltung von Wasserstoff und von Hydroxylionen aus dem Wasser (wie es z. B. Chromchlorür tut) also nicht wohl anzunehmen ist. *A. Thiel.*

Mikrostruktur des Zinks, von Ernest A. Lewis. (*Chem. News* **86**, 211.)

Über die in Leclanchézellen entstehenden Krystalle, von F. M. Jaeger. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **135**, 3405—07.)

An der Kohle eines Leclanchéelements wurden Krystalle von Chlorzinkammoniak, $ZnCl_2.2NH_3$, gefunden, die durch ihre sehr grofse Zähigkeit bemerkenswert waren. Sie liefsen sich biegen und schraubenartig drehen, ohne zu zerbrechen. *A. Thiel.*

Über Quecksilberoxybromid, von Th. Fischer und H. von Wartenberg. (*Chem. Ztg.* **26**, 966—67; 983—84.)

Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats, von J. Koppel. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 1—16.)

Oberhalb 16.7° bilden Kupfersulfat und Natriumsulfat ein Doppelsalz der Formel $Na_2SO_4.CuSO_4.2H_2O$. *A. Thiel.*

Über die Kupfer-Magnesiumlegierungen, von O. Boudouard. (*Compt. rend.* **135**, 794—96.)

Aus der Schmelzkurve der Legierungen von Kupfer und Magnesium kann man auf die Existenz der Verbindungen $CuMg_2$, CuMg und Cu_2Mg schliefsen. *A. Thiel.*

Wasserfreie Cupro-Ammoniaksulfate, von Bouzat. (*Compt. rend.* **135**. 534—36.)

Über das Verhalten des Bleis als Anode in Natriumhydroxydlösungen und die Elektrolyse bleioxydhaltiger Natriumhydroxydlösungen, von K. Elbs und J. Forssell. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 760—72.)

Bleianoden lösen sich in Natronlauge unter Bildung zweiwertiger Bleiionen auf (letztere gehen dabei offenbar zum grofsen Teil in Plumbitanionen über). Bei der Elektrolyse bleihaltiger Natronlauge scheidet sich an einer Platinanode bei kleinen Stromdichten nur Superoxyd, bei höheren

Superoxyd und Oxyd ab. Die Verfasser glauben, dafs die Anionen $HPbO_2'$ unter Bildung von Bleioxyd, Sauerstoff und Wasser entladen werden, und dafs sich das Superoxyd erst sekundär bildet. *A. Thiel.*

Über die Einwirkung von destilliertem Wasser auf Blei, von Frank Clowes. (*Chem. News* **86**, 168.)

Während absolut reines Wasser ohne merkliche Einwirkung auf eine blanke Bleifläche bleibt, greift kohlensäurehaltiges, weit mehr aber noch sauerstoffhaltiges Wasser an. Diese depolarisierende Wirkung des Sauerstoffs wird durch gewisse Zusätze, wie Silikate, Sulfate, auch Kohlensäure, beeinträchtigt. — Vermutlich handelt es sich dabei um die Bildung schützender Häute. (Ref.) *A. Thiel.*

Über Bleisuboxyd, von R. W. Emerson Mac Ivor. (*Chem. News* **86**, 192.)

Der Verfasser erhielt beim Erhitzen von Bleioxalat auf 300° reines Suboxyd, Pb_2O, wenn er durch Überleiten von Kohlendioxyd in flottem Strom eine weitere Reduktion durch das entstandene Kohlenoxyd verhinderte. *A. Thiel.*

Über den elektrischen Widerstand des Bleisulfids bei sehr tiefen Temperaturen, von Edmond van Aubel. (*Compt. rend.* **135**, 734—36.)

Die elektrische Leitfähigkeit geschmolzen gewesenen Bleisulfids steigt durch Erniedrigung der Temperatur von etwa 21° auf die Temperatur der flüssigen Luft auf den vierfachen Wert. *A. Thiel.*

Thallisulfate und Doppelsulfate, von Hugh Marshall. (*Proc. Roy. Soc. Edinburgh* **24**, III, 305—11.)

Beitrag zum Studium des Iridiums und seiner Verbindungen, von A. Miolati und C. Gialdini. (*Atti R. Acc. dei Lincei Roma* [5] **11**, II, 151—58.)

Künstliche Darstellung des Rubins durch Schmelzen, von A. Verneuil. (*Compt. rend.* **135**, 791—94.)

Durch Schmelzen chromhaltiger Tonerde bei überall gleichmäfsiger, nicht unnötig hoher Temperatur (zu hohes Erhitzen gibt trübe Steine) erhielt der Verfasser Rubine von 2.5—3 g, die durchaus den natürlichen gleichen. *A. Thiel.*

Über Aluminiumchromat, von Max Gröger. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3420—24.)

Bei Versuchen, aus Aluminiumchloridlösungen durch Kaliumchromat Aluminiumchromat zu fällen, wurde stets basisches Chromat erhalten, während die über diesem Bodenkörper stehende Lösung Kaliumdichromat enthielt. *A. Thiel.*

Über ein Aluminiumchlorosulfat, von A. Recoura. (*Compt. rend.* **135**, 736—38.)

Durch Krystallisierenlassen von Aluminiumsulfat aus rauchender Salzsäure erhält man ein dem Chromchlorosulfat analoges Aluminiumchlorosulfat, $AlSO_4Cl.6H_2O$. Die Komplexität dieses Salzes ist aber so gering, dafs es in wässeriger Lösung völlig in die Komponenten zerfällt. *A. Thiel.*

Über Darstellung von reinem Eisen, von A. Skrabal. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3404—5.)

Ganz reines Eisen wird erhalten, wenn aus Ferroammoniumoxalat durch Elektrolyse erhaltenes Eisen beim Elektrolysieren einer schwefelsauren Ferrosulfatlösung als Anode verwendet wird. An der Kathode scheidet sich dann reines Eisen ab, während das aus Ferroammoniumoxalat erhaltene stets kohlenstoffhaltig ist. *A. Thiel.*

Beitrag zur Chemie der Monazitbestandteile, von G. P. Drossbach. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2826—31.)

Über die Natur eines Eisenoxyds in alkoholischer Lösung, von A. Minet. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **16**, 209—10.)

92%iger Alkohol, der fast 20 Jahre lang in einem eisernen Gefäfse gestanden hatte, war zu einer etwa 1%igen kolloidalen Lösung von Ferrihydroxyd geworden, deren Eigenschaften durchaus denen einer wässerigen kolloidalen Lösung entsprachen. *A. Thiel.*

Über die Manganferrocyanide, von Albert Ernest Dickie. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1023—24.)

Zur Kenntnis der Kaliumwolframbronze, von G. v. Knorre und E. Schäfer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3407—17.)

Über Silicovanadinwolframate, von Carl Friedheim und William Hope Henderson. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3242—51.)

Analytische Chemie.

Kritisches über die physikalische Analyse der Mineralquellen, von Max Roloff. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 964—71; 994—1004.)

Der Verfasser wendet sich gegen eine allzu optimistische Beurteilung des Wertes physikalischer Untersuchungsmethoden gegenüber der chemischen Analyse bei Mineralwässern. *A. Thiel.*

Herstellung von Normallösungen nach dem Volumgewichte, von F. W. Küster und Ph. Siedler. (*Chem. Ztg.* **26**, 1055—56.)

Die Verfasser beweisen durch zahlreiche Versuche, dafs die Einstellung von Lösungen für die Mafsanalyse in vielen Fällen durch Ermittelung des Volumgewichtes ebenso genau, wie auf die sonst übliche Weise, und höchst einfach und bequem vorgenommen werden kann. *A. Thiel.*

Gewichtsbestimmungen von kleinen Massen, von E. Salvioni. (*Il nuovo Cimento* [5] **3**, 386, *Naturw. Rundschau* **17**, 504.)

Zur Ermittelung sehr kleiner Gewichte benutzt der Verfasser das abgeänderte Verfahren der Durchbiegung feiner Glasfäden oder Metalldrähte, welche mikroskopisch gemessen wird. Bei einer Tragfähigkeit von 0.1 g ermöglicht dieser Apparat die Wägung von 0.000001 g. Es läfst sich damit der Gewichtsverlust von Riechstoffen, wie Moschus, nachweisen.

A. Thiel.

Vereinfachte Elementaranalyse, von H. Dennstedt. (*Zeitschr. analyt. Chem.* **41**, 525—39.)

Beschreibung einer weiteren Verbesserung der „Dennstedtschen Methode der Elementaranalyse".

A. Thiel.

Über die Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazinsalze in der qualitativen Analyse. Ein neuer Trennungsgang in der Schwefelwasserstoffgruppe, von E. Knoevenagel und E. Ebler. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3055—67.)

Die Trennung der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle kann durch Anwendung von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen wesentlich vereinfacht und verbessert werden. Das Behandeln mit Schwefelammonium erübrigt sich vollständig; auch sonst hat das neue Verfahren so viele Vorzüge, dafs es sehr zu bedauern ist, dafs seiner allgemeinen Einführung im Unterricht und in der Praxis vorläufig der unvergleichlich höhere Preis der dazu nötigen Reagenzien hindernd im Wege steht.

A. Thiel.

Beitrag zur Titerstellung des Kaliumpermanganats mit oxalsauren Salzen, von C. Rüst. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 606—08.)

Der Verfasser empfiehlt das aus Mangankarbonat und Oxalsäure leicht darstellbare Manganoxalat, das als Titersubstanz sehr schätzenswerte Eigenschaften besitzen soll.

A. Thiel.

Zur Elektrolyse von Kupfersulfat als Grundlage der Acidimetrie, von Wilhelm Lange. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 609—10.)

Ein verzweifelter Versuch, eine unbrauchbare, dazu ganz überflüssige Methode zu retten!

Der Vorschlag von Hart und Croasdale, die durch Elektrolyse von Kupfersulfat entstandene Säuremenge auf Grund der Wägung des abgeschiedenen äquivalenten Kupfers zum Einstellen in der Acidimetrie zu benutzen, ist ungeeignet wegen der schlechten Beschaffenheit des aus neutraler Lösung gefällten Kupfers. Der Verfasser macht nun den Vorschlag, bei der Elektrolyse Salpetersäure zuzusetzen, die dabei quantitativ zu Ammoniak reduziert wird. Natürlich mufs er dazu eine Säure von bekanntem Titer verwenden.

Wesentlich einfacher dürfte es sein, die schon vorhandene titrierte Salpetersäure lieber direkt zur acidimetrischen Einstellung zu benutzen!

A. Thiel.

Gasometrische Bestimmungen in Gaskolben. I. Bestimmung eines Gasbestandteils durch Flüssigkeitsmessung. II. Bestimmung eines Gasbestandteils durch Druckmessung, von A. Wohl. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3485—3504.)

Über die Erkennung des Endes einer elektrolytischen Analyse in einigen besonderen Fällen, von Dauvé. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **16**, 371—72.)

Methode zur quantitativen Bestimmung des Fluors, von Wilhelm Graf zu Leiningen-Westerburg. (*Chem. Ztg.* **26**, 967—68.)

Zur Bestimmung von Fluor dient der Gewichtsverlust, den ein mit Jenaer Borosilikatglasperlen gefülltes, auf den Reaktionsraum, einen Platintiegel, aufgestelltes Platinrohr erleidet, wenn man den im Tiegel sich entwickelnden Fluorwasserstoff durch das Röhrchen absaugt. *A. Thiel.*

Spektroskopischer Nachweis von Chlor, Brom und Jod in kleinen Mengen und in der Mischung der drei Körper, von Jovan Panaotovic. (*Buletinul soc. de sciente* **11**, 390—432.)

Die Halogene werden durch Glühen ihrer Silbersalze mit Kupferoxyd im Wasserstoffstrome in die Kupferverbindungen übergeführt, deren charakteristische Spektren beim Anzünden des Wasserstoffs auftreten. *A. Thiel.*

Bestimmung von Bromsäure durch Einwirkung arseniger Säure, von F. A. Gooch und J. C. Blake (*Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [4] **14**, 285—92.)

Bromsäure oxydiert arsenige Säure in schwach schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur nur langsam, bei 100° aber schon so rasch, dafs diese Methode sich zur jodometrischen Titration von Bromsäure eignet. *A. Thiel.*

Über die Genauigkeit jodometrischer Bestimmungen, von Joh. Pinnow. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 485—88.)

Entgegen der Angabe von Eckstädt (*Zeitschr. anal. Chem.* **29**, 55), dafs unterhalb einer Konzentration von 0.000025 norm. Jodlösungen mit Stärke keine Blaufärbungen mehr geben, hat der Verfasser in Übereinstimmung mit Meineke (*Chem. Ztg.* **18**, 157) gefunden, dafs bei Gegenwart von Salzen, im besonderen Jodiden, welche die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion bekanntlich wesentlich steigern, noch bei einer Verdünnung von etwa 0.000002 norm. Blaufärbung auftritt. *A. Thiel.*

Über ein Verfahren zur Bestimmung der löslichen Jodide, von E. Richards. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **16**, 207—9.)

Das Verfahren besteht in der längst bekannten Einwirkung von Jodat in saurer Lösung auf Jodid und Titration des freien Jods. Vor der letzteren wird mit Natriumphosphat neutralisiert; dazu kann man selbstverständlich auch Bikarbonat benutzen. (Ref.) *A. Thiel.*

Zur Jodometrie der schwefligen Säure, von E. Rupp. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3694—95.)

Die Titration der schwefligen Säure gelingt völlig genau durch Versetzen mit Bikarbonat und einem Überschusse von Jodlösung und Rücktitration. *A. Thiel.*

Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen, von A. Gawalowski. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 614—15.)

Über Stannochlorid, von M. de Jong. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 596 bis 601.)

Eine ätherische Lösung von Stannochlorid ist ein empfindliches Reagens auf Arsen. Salzsaure, arsenhaltige Lösungen geben an der Grenze gegen ätherisches Stannochlorid einen rotbraunen Ring. *A. Thiel.*

Über quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung, von M. Dittrich und C. Hassel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3266—71.)

Durch Behandeln mit Persulfat in schwefelsaurer Lösung läfst sich Mangan (als Dioxyd) leicht von Zink, Magnesium und Aluminium trennen. *A. Thiel.*

Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs, von G. Frerichs. (*Journ. prakt. Chem.* [2] **66**, 261—62.)

Die Fällung des Tellurs aus dem Dioxyd durch schweflige Säure erfolgt erst auf Zusatz von Jodkalium mit hinreichender Zuverlässigkeit; Jodwasserstoff ist andererseits allein unwirksam. *A. Thiel.*

Die maſsanalytische Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwasser, von Otto Schmatolla. (*Apoth. Ztg.* **17**, 697—98.)

Die titrimetrische Bestimmung von Hydrazin und die Verwendung von Hydrazinsulfat zur Titerstellung der Jodlösung, von R. Stollé. (*Journ. prakt. Chem.* [2] **66**, 332—38.)

Hydrazinsulfat wird von Jod in bikarbonatalkalischer Lösung glatt zu Sticktoff oxydiert, so dafs es vom Verfasser zur Einstellung von Jodlösungen empfohlen wird. *A. Thiel.*

Die Bestimmung von Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat, von Gregory Paul Baxter. (*Amer. Chem. Journ.* **28**, 298—315.)

Die Jodometrie von phosphoriger Säure und Phosphortrihalogeniden, von E. Rupp und A. Finck. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3691—93.)

Die Titration ist leicht und genau ausführbar bei Anwendung überschüssigen Jods in bikarbonathaltiger Lösung mit Hilfe Rücktitration des nicht verbrauchten Jods. *A. Thiel.*

Vervollkommnungen im Gebrauch der Marshschen Apparate, von Armand Gautier. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 1030—34.)

Zurückhaltung von Arsen durch Eisen bei der Marsh-Berzeliusschen Methode, von Charles L. Persons und Morris A. Stewart. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1005—11.)

Über die Bestimmung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in verdorbener Luft, von Ferdinand Jean. (*Compt. rend.* **135**, 746—48.)

Eine neue Trennung des Thors vom Cer, Lanthan und Didym und deren Anwendung auf die Analyse von Monazit, von Floyd J. Metzger. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 901—17.)

Konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel für Zinnlegierungen, von H. Nissenson und F. Crotogino. (*Chem. Ztg.* **26**, 984—85.)

Das Auflösen von Zinnlegierungen in heifser konzentrierter Schwefelsäure ist für den Gang der Analyse sehr vorteilhaft. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt Zinndioxyd und Antimontetroxyd aus, bei Zusatz von verdünnter Salzsäure nur ersteres. *A. Thiel.*

Eine Abkürzung der Kalibestimmung, von B. Sjollema. (*Chem. Ztg.* **26**, 1014—15.)

Einige Versuche, betreffend die Bestimmung des Metalls im Zinkstaub, von L. L. de Koninck und M. Grandry. (*Bull. Assoc. belge des chim.* **16**, 284—93.)

Die Jodometrie des Cerdioxyds und der Didymoxyde, von R. J. Meyer und M. Koss. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3740—46.)

Beiträge zur Analyse des Eisens, von Naske. (*Stahl u. Eisen* **22**, 1134—36.)

Beiträge zur Analyse des Eisens, von Felix Bischoff. (*Stahl u. Eisen* **22**, 1136—39.)

Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel, von M. Emm. Pozzi-Escot. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, 3761.)

Apparate und Hilfsmittel.

Platinierte Aluminiumgeräte, von A. Gawalowski. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 618—19.)

Aluminiumgefäfse lassen sich für analytische Zwecke bequem platinieren durch Anreiben mit schwach alkalischer Platinchloridlösung. *A. Thiel.*

Neue Laboratoriumsapparate, von Arthur Dujardin. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, 338—39.)

Ein Vakuumexsikkator mit regulierbarer Glühlichtheizung, von A. Skita. (*Chem. Ztg.* **26**, 898.)

Durch Glühlampen, die an der Innenseite des Deckels angebracht werden, kann der Exsikkator bis auf etwa 100° angeheizt werden. *A. Thiel.*

Verbessertes Kohlekalorimeter, von Waltiæ Rosenhain. (*Phil. Mag.* [6] **4**, 451—58.)

Das zur Ermittelung des Heizwertes von Kohle bestimmte Kalorimeter des Verfassers besteht im wesentlichen aus einem Zylinder aus Jenaer Glas, in dem die Kohlenprobe im Sauerstoffstrome unter gewöhnlichem Drucke verbrannt wird. Die Verbrennungsgase passieren das Kalorimeterwasser. Die Entzündung bewirkt, wie üblich, ein elektrisch angeheizter Platindraht. *A. Thiel.*

Bürette zur raschen und genauen Ermittelung der schwefligen Säure (Proc. SO_2) im schwefligen Saturationsgase, von L. Landes. (*Chem. Ztg.* **26**, 968.)

Eine neue Laboratoriumsschüttelmaschine, von Gerald T. Moody. (*Chem. News* **86**, 230.)

Ein neuer Laboratoriumsdampfüberhitzer, von J. Freundlich. (*Chem. Ztg.* **26**, 1084.)

Pipettenbürette, von A. Gawalowski. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 615 bis 617.)

Ebullioskopie der flüchtigen Substanzen. Über die von Prof. Ciamician angewandte experimentelle Methode, von G. Oddo. (*Gaz. chim. ital.* **32**, II, 107—22.)

Apparat und allgemeine Methode der Ebullioskopie, von G. Oddo. (*Gaz. chim. ital.* **32**, II, 123—38.)

Turbine mit direkter Rührvorrichtung, von Leonhard Mamlock. (*Chem. Ztg.* **26**. 985.)

Apparate zum Extrahieren wässeriger Flüssigkeiten mit Chloroform resp. Äther, von J. Katz. (*Pharm. Post* **35**, 603.)

Eine automatische Pipette zum raschen Abmessen, von Fr. N. Schulz. (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.* **3**, 161—62.)

Über eine bequeme Vorrichtung zum Waschen bei der Elektroanalyse, ohne den Strom zu unterbrechen, von Dauvé. (*Journ. Pharm. Chim.* [6] **16**, 300—01.)

Bücherschau.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. VIII. Bd. 8. Heft: Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie, von Dr. Gustav Rauter, Charlottenburg. Seite 257—302. Preis 1.20 Mk., im Abonnement 1 Mk. (Stuttgart, Ferdinand Enke, 1903.)

Bis vor kurzem schien es, dafs die Schwefelsäureindustrie etwas Abgeschlossenes, Fertiges sei, indem die zugrundeliegenden Prozesse nach jeder Richtung hin so durchgearbeitet waren, dafs höchstens nur noch für geringfügige Besserungen Platz zu sein schien. Und jetzt stehen wir inmitten einer durchgreifenden Umwälzung. Es erscheint deshalb wohl angemessen, den gegenwärtigen Stand der Schwefelsäureindustrie einmal zusammenfassend von den verschiedensten Gesichtspunkten aus zu beleuchten, wie das der Verfasser in dem vorliegenden Druckheft getan hat. Die Zeit hierfür scheint namentlich auch in Hinblick darauf günstig gewählt zu sein, als die Hochflut der Patentanmeldungen und Erteilungen gegenwärtig verrauscht ist und die wissenschaftliche Seite des Kontaktverfahrens in den Vordergrund des Interesses gerückt ist. *F. W. Küster.*

Zur Molekulargewichtsbestimmung nach dem Siedeverfahren, von Dr. Siegfried Toeche Mittler. 57 Seiten mit 4 Figuren im Text und 3 Tafeln. (Berlin, Ernst Siegfried Mittler und Sohn, 1903.)

Der Verfasser hat es sich zur Aufgabe gestellt, eine Methode auszuarbeiten, die Dampfdruckkurve von Lösungen und Lösungsmitteln in der Nähe der fraglichen Siedepunkte so exakt festzustellen, dafs sich die Molekulargewichte gelöster Stoffe aus den so ermittelten Dampfdruckdifferenzen ermitteln liefsen. Zunächst wurden die Versuche mit Quecksilberthermometern durchgeführt, dann mit Luftthermometern. Eine Anzahl kleinerer Versuche über den Einfluſs der Flammengröfse auf die Resultate macht den Beschluſs der Arbeit. *F. W. Küster.*

Meyers Grofses Konversations-Lexikon. Ein Nachschlagewerk des allgemeinen Wissens. Sechste, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit mehr als 11 000 Abbildungen im Text und auf über 1400 Bildertafeln, Karten und Plänen, sowie 130 Textbeilagen. Dritter Band: Bismarck-Archipel bis Chemnitz. 922 Seiten. Preis 10 Mk. (Leipzig und Wien, Bibliographisches Institut, 1903.)

Indem bezüglich des Allgemeinen auf die Ankündigung der beiden ersten Bände des Werkes verwiesen wird (siehe diese Zeitschrift **35**, 372), soll hier nur auf einige Artikel des vorliegenden Bandes eingegangen werden. Der Referent hat die Mehrzahl der chemische Gegenstände behandelnden Artikel durchgelesen und gefunden, dafs im allgemeinen die Angaben korrekt und auch die neuesten Fortschritte von Wissenschaft und Technik berücksichtigt sind. Es mag hier nur auf einige Kleinigkeiten hingewiesen werden, die der Verbesserung fähig und wohl auch bedürftig sind. — Beim Blei ist ebensowenig wie bei den anderen Elementen angegeben, welche Ionen es bildet. Bei der Wichtigkeit der Ionen für das Verständnis der analytischen Tatsachen wird man nun aber ganz allgemein erwarten dürfen, dafs die verschiedenen Ionenarten aufgezählt und wenigstens kurz charakterisiert werden. Übrigens ist das Blei nicht nur zweiwertig, sondern auch vierwertig. Die so interessanten, allerdings erst im Laufe der letzten Jahre dargestellten Salze des vierwertigen Bleis hätten nicht ganz unberücksichtigt bleiben sollen. Auf eine saubere, den gegenwärtigen Lehren durchaus angepafste Nomenklatur müfste auch noch mehr Wert gelegt werden. Wenn man SO_2 „schweflige Säure“ nennt, was bleibt dann für H_2SO_3 für ein Name übrig? Man müfste sonst auch SO_3 als „Schwefelsäure“ bezeichnen. Sagt man hier aber Schwefeltrioxyd, so mufs man dort auch Schwefeldioxyd sagen. — Die Angabe, dafs Bromsilber „unlöslich“ ist, könnte wohl durch die exakte Angabe der wirklichen Löslichkeit, eventuel mit kurzem Hinweis auf die Bestimmungsmethoden so kleiner Löslichkeiten, ersetzt werden. Bromwasserstoff siedet nicht bei 73°, sondern bei −73°. Bei dem Artikel „Bürette“ ist zu bemerken, dafs gute Büretten viel genauer ablesbar sind, als angegeben, nämlich bis auf 0.01—0.02 ccm. Calcium wirkt auf Wasser nur ziemlich träge, nicht unter stürmischer Wasserstoffentwickelung. Calciumchlorid und Eis gibt nicht eine „Kälte von 48°“, sondern eine Temperatur von −48°. Für „Calciumhydrosulfid (Calciumsulfhydrat)“ wäre wohl besser zu sagen „primäres Calciumsulfid“, die Formel ist sicher nicht $CaSH_2S$, sondern $Ca(HS)_2$. Der Grund dafür, dafs sich Eisen in Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung löst, ist nicht die gröfsere „Verwandtschaft“ des Eisens zum Chlor. *F. W. Küster.*

Die Aluminiumindustrie, von Dr. F. Winteler. 108 Seiten mit 41 Abbildungen im Text. Preis 6 Mk. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 1903.)

Die Aluminiumindustrie ist gegenwärtig auf einer hohen Stufe der Entwickelung und Leistungsfähigkeit angelangt. Aber es ist verhältnismäfsig doch nur wenig Zuverlässiges über die Methoden bekannt, nach denen das Metall tatsächlich gewonnen wird. Es ist das erklärlich, denn die Kenntnisse sind gröfstenteils durch die emsigen Bemühungen der Technik gewonnen, und es ist erklärlich und berechtigt, dafs die einzelnen Betriebe ihre mit Aufwand von viel Zeit und Geld teuer erkauften Geheimnisse sorgfältig hüten. Der Verfasser vorliegenden Büchleins hat sich deshalb durch seine Arbeit ein unstreitiges Verdienst erworben, indem er die Betriebe, Verfahren und Apparate ausführlich schilderte, die tatsächliche Bedeutung haben, alles Wertlose aus der umfangreichen Patentliteratur und sonstigen Veröffentlichungen aber fortliefs. Es sind auch Einzelheiten so weitgehend wiedergegeben, dafs das Büchlein nicht nur dem Studierenden, sondern auch dem in der Technik stehenden Fachmann ein wertvoller Berater sein wird. *F. W. Küster.*

Elementare anorganische Chemie von James Walker, Professor der Chemie am University College Dundee. Mit Genehmigung des Verfassers ins Deutsche übersetzt von Margarete Egebrecht und Emil Bose, Privatdozent an der Universität Göttingen. 326 Seiten mit 42 Abbildungen im Text. Preis 4.50 Mk., geb. 5 Mk. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 1903.)

In den letzten Jahren hat sich nach Angabe des Verfassers der chemische Schulunterricht in England dahin entwickelt, dafs die Schüler die chemischen Tatsachen (mit nur wenig Anleitung) selbst „entdecken" und ihre Wechselbeziehungen auffinden lernen. Diese vorzügliche Methode entwickelt zugleich Beobachtungsgabe und Handfertigkeit. Der Universitätsunterricht ist dann unvermittelt ein ganz anderer, eine Überleitung zu schaffen durch Herausgabe vorliegenden Büchleins war die Absicht des Verfassers. Er war bemüht, vom Standpunkte moderner Theorien aus zu schreiben, hat aber die theoretischen Gegenstände absichtlich doch in den Hintergrund gerückt, weil nach seiner Ansicht die chemischen Theorien erst am Ende eines elementaren Unterrichtskurses kommen sollen, wenn eine gute Grundlage der Kenntnis von Tatsachen vorhanden ist. Der Referent kann das Büchlein für einen Unterricht, der nicht zu hoch hinaus will, also etwa für Bergschulen, technische Schulen, Realgymnasien u. s. w. warm empfehlen, es ist anregend geschrieben, systematisch aufgebaut, vermittelt umfangreiche Kenntnisse und lehnt sich in der Darstellung genügend an den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft an. Auf einige Einzelheiten möchte ich aufmerksam machen. Alle Atomgewichte sind, mit einziger Ausnahme von Cl (35.5) und Zn (65.5) auf ganze Zahlen abgerundet. Das schliefst die Gefahr in sich, dafs sich der Anfänger daran gewöhnt, alle Atomgewichte als Multipla desjenigen des

Wasserstoffs aufzufassen. Die Gleichungen sind gröfstenteils sachgemäfs in Ionenform geschrieben; z. B.:

$$Fe + Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' = Fe^{\cdot\cdot}SO_4'' + Cu;$$
$$Cl_2 + 2\,Na^{\cdot}J' = 2\,Na^{\cdot}Cl' + J_2;$$
$$Na^{\cdot}C_2H_3O_2' + H^{\cdot}Cl' = Na^{\cdot}Cl' + H^{\cdot}C_2H_3O_2'.$$

Zweckmäfsiger wäre es, die unverbundenen Ionen durch + Zeichen zu trennen, die Ionen, die an der Reaktion doch nicht teilnehmen, fortzulassen und die praktisch nicht ionisierte Essigsäure ohne die Ionenzeichen zu schreiben, also:

$$Fe + Cu^{\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + Cu;$$
$$Cl_2 + 2\,J' = 2\,Cl' + J_2;$$
$$C_2H_3O_2' + H^{\cdot} = HC_2H_3O_2.$$

Nur die letztere Schreibweise macht klar, warum die Essigsäure von der Salzsäure verdrängt wird, während das nach der im Buche gewählten Schreibweise rätselhaft bleibt. *F. W. Küster.*

Physikalisch-chemische Theorien, von Dr. A. Reychler, Professor an der Universität Brüssel. Nach der dritten Auflage des Originales bearbeitet von Dr. B. Kühn. 389 Seiten mit 71 Figuren im Text. Preis 9 Mk., geb. 10 Mk. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 1903.)

Obwohl es schon eine ganze Anzahl von Lehrbüchern der physikalischen Chemie gibt, gröfsere und kleinere, so ist es in Hinblick auf die anerkannte und immer noch zunehmende Bedeutung der fraglichen Lehren doch erfreulich, wenn letztere immer aufs neue von neuen Autoren bearbeitet und so immer weiter fortentwickelt werden. Denn jedes Buch hat seine Eigentümlichkeiten, ganz besonders aber auch das vorliegende. Zu diesen Eigentümlichkeiten gehört. dafs manche Teile, und zwar besonders solche, welche der Stöchiometrie angehören, besonders ausführlich abgehandelt sind, während andere Teile, z. B. die Elektrochemie, sehr stiefmütterlich bedacht wurden. Es hängt das wohl damit zusammen, dafs der Verfasser der für unsere moderne Chemie grundlegenden Ionentheorie nicht gerade freundlich gegenübersteht, wenn er ihr auch jetzt mehr Gerechtigkeit widerfahren läfst, als früher. Aber er widmet der „Hypothese der freien Ionen“ doch nur 3 Seiten, während seine eigene „Hypothese der beweglichen Ionen“, die ein vollkommener Ersatz der ersteren sein soll, 4 Seiten füllt. Übrigens kann die Hypothese der beweglichen Ionen lange nicht in dem Mafse befriedigen, wie die Arrheniussche Lehre, denn sie läfst eine Fülle von Widersprüchen und Unklarheiten zurück. Abgesehen von dieser kleinen Spezialität, die besser fortgeblieben wäre, ist das Buch wohl geeignet, Studierenden der Chemie,

Medizin und Pharmazie die Grundlehren der allgemeinen Chemie dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechend ohne tiefere mathematische Vorbildung in leicht faſslicher und allgemein verständlicher Form zu übermitteln. Es mag noch besonders hervorgehoben werden, daſs die Meſsmethoden einschlieſslich der erforderlichen Apparate und Instrumente verhältnismäſsig sehr ausführlich abgehandelt sind — was vielen vielleicht willkommen sein wird. *F. W. Küster.*

Elemente der forensisch-chemischen Ausmittelung der Gifte. Ein Hilfsbuch für Studierende und kurzes Nachschlagebuch von Dr. Joseph Klein. Zweite verbesserte Auflage. 124 Seiten mit 10 Abbildungen. (Hamburg und Leipzig, Leopold Voss, 1902.)

Das Büchlein gibt in gedrängter Form einen kurzen Abriſs der Verfahren zur Ausmittelung der verschiedensten Gifte. Der Autor hat sich bemüht, dem Leser möglichst alle Untersuchungsmethoden vorzuführen, nur beim Nachweis der Alkaloide hat er sich unter Berücksichtigung neuerer Arbeiten und Erfahrungen auf die Stas-Ottosche Methode beschränkt. Bei der Kürze der gemachten Angaben ist es von besonderem Wert, daſs die Brauchbarkeit des Büchleins durch reichliches Verweisen auf die Originalabhandlungen sehr gesteigert worden ist. *F. W. Küster.*

Die Herstellung der Akkumulatoren. Ein Leitfaden von F. Grünwald, Ingenieur. Dritte Auflage. 158 Seiten mit 91 Abbildungen im Text. Preis 3 Mk. (Halle a/S., Wilhelm Knapp, 1903.)

Die Fabrikation der Akkumulatoren ist, angespornt durch Konkurrenz und immer gesteigerte Anforderungen, in den letzten Jahren rüstig vorwärts gekommen, ein Grund, der an sich schon das Bedürfnis hervorruft, neue Bearbeitungen der Akkumulatorenindustrie in die Hand zu bekommen. Als besonders wichtige Änderungen sind hervorzuheben die Vergrösserung von Oberfläche und Kapazität der Planté-Platten und die Abkürzung ihrer Formationszeit, Änderungen bezüglich der Konstruktion der Träger und Ausmerzung sehr vieler als wertlos erkannter Verfahren zur Herstellung wirksamer Masse. Auch muſsten die Abschnitte über die Theorie des Bleiakkumulators dem jetzigen Stande der Wissenschaft entsprechend umgearbeitet werden, jedoch sind diese die schwache Seite des Büchleins geblieben. *F. W. Küster.*

Enzyklopädie der Photographie. Heft 44. Anleitung zum Kolorieren photographischer Bilder jeder Art mittels Aquarell-, Lasur-, Öl-, Pastell- und anderen Farben. Von G. Mercator. 84 Seiten. Preis 5 Mk. (Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1903.)

Wenn es auch nicht immer gerade geschmackvoll ist, Photographien zu kolorieren, so geschieht es doch häufig, und es ist deshalb gerechtfertigt, wenn eine Anleitung gegeben wird, wie das Kolorieren möglichst

zweckentsprechend und geschmackvoll durchzuführen ist. Der Verfasser bespricht nach einer kurzen Einleitung zunächst ausführlich Natur und Eigenschaften der Farben, um dann ihre Anwendung in besonderen Fällen abzuhandeln. Es geschieht das so ausführlich und anschaulich, dafs man sagen kann, der Verfasser hat so viel getan als möglich ist, dem Leser den behandelten Gegenstand zu übermitteln — ein Gegenstand, welcher der Natur der Sache nach nur schwer und unvollständig durch Beschreibung zu übermitteln ist, bei dessen Aneignung vielmehr Übung und eigene Arbeit das meiste machen mufs. *F. W. Küster.*

Enzyklopädie der Photographie. Heft 43. Die Wasserspiegelbilder. Angaben für Zeichner, Maler und Photographen von Dr. P. Salcher, k. und k. Marine-Akademie-Professor in Fiume. 38 Seiten mit 8 Textabbildungen und 12 Aufnahmen. Preis 1.50 Mk. (Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1903.)

Wenn schon der Inhalt des vorstehend besprochenen 44. Heftes der „Enzyklopädie der Photographie“ mit Chemie nur wenig zu tun hat, so ist das mit dem Inhalte vorliegenden Heftes noch weniger der Fall, so dafs es ungerechtfertigt erscheinen könnte, wenn hier an dieser Stelle überhaupt eine Anzeige erfolgt. Vielleicht scheint letzteres aber doch dadurch gerechtfertigt, dafs sich gerade unter den jüngeren Chemikern eine sehr grofse Anzahl und oft sehr tüchtige Amateurphotographen finden, die vielleicht dankbar sind, auch an dieser Stelle auf ein gediegenes Büchlein aufmerksam gemacht zu werden, das sie in anregender Weise anleitet, ihre Liebhaberarbeiten schöner und dankbarer zu gestalten.

F. W. Küster.

Zur Atombewegung. Kritik und Neues. Von Dr. Johannes Hundhausen. 54 Seiten. Preis 1.20 Mk. (Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1903.)

So sehr wir daran gewöhnt sind, auf dem Gebiete der exakten chemischen Forschung grofse Erfolge von dauerndem Werte in ununterbrochener Reihe zu verzeichnen, so sehr sind wir leider andererseits daran gewöhnt, Spekulationen über die „letzten Dinge“ in der Chemie als vergebliche Arbeit zu erkennen. Wie viel ist so z. B. über „Atombewegung“ schon gedacht, geschrieben und gestritten worden — und mit welchem Erfolge? Die gänzliche Erfolglosigkeit derartiger Bemühungen hat uns dahin gebracht, dafs man neuen Bemühungen in dieser Richtung von vorn herein mit Mifstrauen begegnet, legt man doch ausnahmslos ihre im Druck erschienenen Früchte mit dem Ausdruck des Bedauerns über so viel verlorene Arbeit und Zeit aus der Hand. Nicht anders ist es dem Referenten mit dem vorliegenden Heftchen gegangen. Es ist nicht leicht, dem Verfasser durch so viele Seiten unklarer Vorstellungen und willkürlicher Annahmen zu folgen in seine Ideenwelt, die z. B. durch folgenden Satz

illustriert werden möge: „Die Feststellung der Vierwertigkeit des Sauerstoffs und also des Wassers als ungesättigter Verbindung wird bei der untrennbaren Beziehung des Wassers zu den organisierten Bildungen von grofser Bedeutung für deren Erklärung sein." *F. W. Küster.*

Electrochemical Analysis. By Edgar F. Smith, Professor of Chemistry, University of Pennsylvania. Dritte Auflage, durchgesehen und erweitert. 204 Seiten mit 39 Abbildungen. (Philadelphia, P. Blakistons Son u. Comp., 1902.)

Vorliegendes Buch ist in dritter Auflage nicht nur äufserlich ein ganz anderes, auf das Doppelte des Umfanges angewachsenes geworden, es ist auch seinem Inhalte nach ein gänzlich umgestaltetes. Der theoretische Teil der Elektroanalyse ist fast gänzlich von der Darstellung ausgeschlossen worden, weil jedem Studierenden andere Bücher zur Hand sind (amerikanische Verhältnisse; für deutsche Verhältnisse passend würde man sagen „zur Hand sein sollten"), in denen die theoretische Seite der elektrochemischen Vorgänge ausführlich abgehandelt ist. Das Buch behandelt also nur die praktischen Aufgaben des elektroanalytischen Laboratoriums, für deren Bearbeitung dem Verfasser eine langjährige, grofse Erfahrung zur Verfügung steht. Nach einer kurzen Einleitung wird die Wirkung des Stromes auf den Elektrolyten geschildert, die Mafseinheiten, die Stromquellen, Reduktion und Messung des Stromes werden besprochen. Auch wird ein elektrochemisches Laboratorium geschildert, wie es sich an der Hand der Erfahrungen langer Jahre ausgestaltet hat. Es mag hier angeführt werden, dafs sich in diesen Darstellungen manches erhalten findet, was nach den Erfahrungen des Referenten längst überholt ist und deshalb besser dem Vergessenwerden überantwortet wird. Ein historischer Abschnitt schliefst den allgemeinen Teil. — Der spezielle Teil beginnt mit der Bestimmung der Metalle. Ein bei den einzelnen Metallen jedesmal gegebener Literaturnachweis ist sehr wertvoll. Die gegebenen Vorschriften sind ausführlich und allem Anscheine nach zuverlässig. Auf die Abscheidung der Metalle folgt ihre Trennung von einander. Hieran schliefst sich die Bestimmung der Halogene auf elektrolytischem Wege. Hier fehlt die diesbezügliche Arbeit von Specketer. *F. W. Küster.*

Beiträge zur chemischen Petrographie, von A. Osann. I. Teil: Molekularquotienten zur Berechnung von Gesteinsanalysen. 102 Seiten. Preis 9 Mk. (Stuttgart, E. Schweizerbart, 1903.)

Das Buch fällt zunächst durch den enormen Preis von 1.40 Mk. pro Bogen auf. Weiter ist man daran gewöhnt, und hat auch ein Recht es zu verlangen, bei Hilfsmitteln für chemische Rechnungen an erster Stelle die Atomgewichtszahlen aufgeführt zu finden, die den Rechnungen zugrunde gelegt sind; und man kann verlangen, dafs diese Atomgewichte dem jeweiligen Stande der Wissenschaft entsprechen. Statt dessen gibt

der Autor in der Vorrede an, dafs „als Molekulargewichte die bei petrographischen Berechnungen üblichen genommen worden sind". Diese Molekulargewichte sind auf Seite 1 aufgeführt. Sie sind auf ganze Zahlen abgerundet, nur bei fünf derselben ist die Dezimale . . ., 5 angegeben, die Abrundung ist z. T. falsch durchgeführt. Trotz der z. T. enormen Abrundungen, die bis fast 1 % betragen, werden auf diesen Grundlagen Quotienten von 6 geltenden Ziffern berechnet, d. h. die Unsicherheit der berechneten Zahl ist etwa 1000 mal so grofs, als es die Stellenzahl vermuten läfst. Es ist also eine ganz überflüssige Rechenarbeit in den Tafeln niedergelegt und die Tafeln verführen durch diesen bedauerlichen Mangel an Zahlenkritik andauernd zu überflüssig weit getriebener Rechenarbeit. — Ob das Buch im übrigen zweckmäfsig ist, ob vor allem die hineingesteckte Arbeit und der Umfang dem Nutzen entspricht, wagt der Referent nicht zu beurteilen; er hat jedoch das Gefühl, dafs eine kleine Sammlung zweckmäfsig gewählter Logarithmen nicht weniger geleistet hätte. In der Chemie gab es ja früher auch ähnlich angelegte Rechenhilfsmittel, die aber längst weniger umfangreichen und doch weit vielseitigeren logarithmischen Rechentafeln haben weichen müssen.

F. W. Küster.

Die chemische Industrie auf der Düsseldorfer Ausstellung, von Paul Schwarz. 14 Seiten. (Leipzig, G. Wittrin, 1902.)

Der Verfasser schildert kurz die Art und die Mittel, wie die grofsartigen, den Weltmarkt beherrschenden Leistungen der Deutschen chemischen Industrie in Düsseldorf vor Augen geführt wurden. Das Ganze ist ein Sonderabdruck aus der „Österreichischen Chemiker-Zeitung".

F. W. Küster.

Verbindungen des vierwertigen Vanadins.

II. Mitteilung:

Vanadyloxalate, Vanadylrhodanide und Vanadite.

Von

J. Koppel und R. Goldmann.[1]

Mit 3 Figuren im Text.

Zur Vervollständigung der Charakteristik des Vanadylradikals erschien es wünschenswert, aufser den in der ersten Mitteilung[2] beschriebenen Sulfaten und Sulfiten noch eine Reihe anderer Verbindungen in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Bisher sind untersucht worden die Chloride und Bromide, Rhodanide und Oxalate des Vanadyls, sowie einige Vanadite; die Halogenverbindungen sollen jedoch erst später besprochen werden, weil das zu ihnen gehörende VCl_4 bisher noch nicht in hinreichender Menge zugänglich war.[3]

I. Verbindungen des vierwertigen Vanadins mit Oxalsäure.

Neben der schwefligen Säure hatte Berzelius auch bereits die Oxalsäure zur Reduktion des Vanadinpentoxyds benutzt, Vanadyloxalate waren jedoch bisher noch nicht dargestellt worden. Ihre Existenz erschien deswegen wahrscheinlich, weil die Oxalsäure vielfach den Sulfiten analoge Verbindungen bildet.

---

[1] Vergl. die Dissertation: R. Goldmann, Beiträge zur Kenntnis der Vanadite und der Vanadylsalze. Berlin 1903.

[2] *Zeitschr. anorg. Chem.* **35**, 154—186.

[3] Im Anschlufs an die Vanadylhalogenide wird auch über Doppelverbindungen des Vanadinoxytrichlorids und des Vanadinsulfotrichlorids berichtet werden.

a) Versuche zur Darstellung des Vanadyloxalats.

Vanadinpentoxyd löst sich in siedender Oxalsäurelösung unter Kohlensäureentwicklung leicht mit blauer Farbe auf, indem ein Teil der Oxalsäure nach der Gleichung: $V_2O_5 + (COOH)_2 = V_2O_4 + 2CO_2 + H_2O$ zerstört wird. Wenn man die mit Oxyd völlig abgesättigte Lösung nach dem Filtrieren in der Wärme oder in der Kälte eindampft, so erhält man nur glasige oder gummiartige Rückstände. Dasselbe Resultat ergibt sich mit Lösungen, die freie Oxalsäure enthalten. Ebensowenig kommt man zu krystallisierten Produkten, wenn man alkoholische oder acetonische Oxalsäure verwendet. In diesen Lösungsmitteln erfolgt übrigens glatte Reduktion des Pentoxyds nur nach Zusatz von etwas Wasser. — Schliefslich wurde noch der Versuch gemacht, das Vanadyloxalat unter Ausschlufs von Lösungsmitteln zu bereiten. Zu diesem Zwecke wurde Oxalsäure in ihrem Krystallwasser geschmolzen und mit Vanadinpentoxyd versetzt; es trat Reduktion ein, und nach dem Abkühlen war eine grüne Masse vorhanden, in der sich $VO_2 : C_2O_3$ verhielt wie 1 : 1.3. Als die Schmelze nun zur Entfernung etwa vorhandener freier Oxalsäure mit Alkohol ausgekocht wurde, ging ein Teil in Lösung; der Rückstand war jedoch nach der Analyse keine einheitliche Verbindung, und ebensowenig konnte aus der Lösung eine solche isoliert werden. — Da es demnach nicht gelungen war, ein krystallisiertes Vanadyloxalat darzustellen, so sollte wenigstens die Zusammensetzung des in der blauen Lösung vorhandenen Stoffes bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurde eine mäfsig konzentrierte Oxalsäurelösung längere Zeit mit überschüssigem Vanadinpentoxyd gekocht; das Ungelöste wurde sodann abfiltriert, die Lösung verdünnt und in ihr zuerst mit Permanganat der Gehalt an $VO_2 + (COOH)_2$, hierauf nach der Reduktion mit Schwefeldioxyd das Vanadin titrimetrisch bestimmt. Es zeigte sich nun, dafs zur Oxydation der vorhandenen Oxalsäure die doppelte Menge Sauerstoff erforderlich war, wie für das Vanadindioxyd; da nun $2VO_2$ ein O und $1(COOH)_2$ gleichfalls ein O verbrauchen, so sind in der Lösung auf $2VO_2$ auch $2(C_2O_4H_2)$ enthalten, oder die Zusammensetzung des gelösten Salzes ist $VO.C_2O_4$. Demnach ist die Gesamtreaktion bei der Einwirkung von Vanadinpentoxyd auf Oxalsäure folgendermafsen zu formulieren:

$$V_2O_5 + 3C_2O_4H_2 = 2VO.C_2O_4 + 2CO_2 + H_2O.$$

b) Mischsalze von Vanadyloxalat mit Alkalioxalaten.

Die Darstellung der Verbindungen, die neben Vanadin und Oxalsäure noch Alkali oder Ammonium enthalten, bereitete einige Schwierigkeiten, weil ein Teil dieser Stoffe nicht leicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Der allgemeine Typus der Alkalivanadyloxalate ist $R'_2O.2VO_2.3C_2O_3 + aq$; aufserdem liefs sich noch ein Ammonsalz des normalen Typus $(NH_4)_2O.VO_2.2C_2O_3$ darstellen.

Ammonvanadyloxalate.

α) Ammoniumdivanadyloxalat $(NH_4)_2C_2O_4.2VOC_2O_4 + 6H_2O$.

I. Nachdem einige Vorversuche zur Darstellung eines Ammonvanadyloxalats in wässeriger Lösung ohne Erfolg geblieben waren, sollte noch die Einwirkung von Ammonmetavanadat auf geschmolzene Oxalsäure untersucht werden. Beim Eintragen des Metavanadats in die geschmolzene Oxalsäure tritt Reduktion des Vanadins ein, und es bildet sich nach dem Erkalten eine amorphe grüne Masse. Als diese mit Alkohol am Rückflufskühler ausgekocht wurde, entstand eine blaue Lösung, aus der nach Zusatz von Äther beim Stehen sich kleine harte, blaue Kryställchen bildeten, deren Menge jedoch so gering war, dafs nur das Verhältnis $VO_2 : C_2O_3 = 2 : 3$ festgestellt werden konnte.

II. Diese Andeutung genügte indes, um auch die Darstellung des Doppeloxalats aus wässeriger Lösung zu ermöglichen. Wenn 2 Moleküle Ammonmetavanadat in 4 Molekülen Oxalsäure gelöst werden, so entsteht unter Reduktion der Vanadinsäure und gleichzeitiger Zersetzung eines Moleküls Oxalsäure eine dunkelgrüne Lösung, in der das Verhältnis $VO_2 : C_2O_3 = 2 : 3$ ist. Aus dieser — stark konzentrierten — Lösung wird durch Aceton ein schweres Öl ausgefällt, welches sich beim längeren Stehen im Eisschrank in Krystalle von Ammoniumdivanadyloxalat umwandelt. Ist man einmal im Besitz des krystallisierten Salzes, so kann man es leicht in beliebigen Quantitäten erhalten, da das durch Aceton gefällte Öl nach Einsaat eines Krystalls leicht und vollständig krystallisiert.

III. Die Fällung durch Aceton läfst sich übrigens auch vermeiden, wenn man die erwähnte wässerige grüne Lösung konzentriert, bis sie etwas dickflüssig ist, und dann impft. Die Krystallisation schreitet unter diesen Verhältnissen ziemlich schnell fort und man erhält blaue, sehr harte, schalige Aggregate, die in ihrer

Struktur dem roten Glaskopf nicht unähnlich sind. Aus weniger konzentierten Lösungen erhält man über Schwefelsäure lose Krystallkrusten an den Wandungen der Schale. Es scheint von Vorteil für die Krystallisation zu sein, wenn die Lösung etwas überschüssige Oxalsäure enthält.

IV. Die Darstellung des Ammoniumdivanadyloxalats gelingt auch, wenn man eine Oxalsäurelösung völlig mit Ammoniummetavanadat absättigt. Zuerst tritt starke Kohlensäureentwickelung auf, die beim weiteren Eintragen von NH_4VO_3 schwächer wird; schliefslich bildet sich ein grüner Niederschlag (Vanadylvanadat?). Filtriert man ihn ab, so erhält man eine tiefblaue Lösung, die nach hinreichendem Eindampfen und Impfen das Doppelsalz liefert.

Für die Bildung dieses Stoffes scheint nach allen Versuchen das Verhältnis $VO_2 : C_2O_3$ in der Lösung keine erhebliche Rolle zu spielen.

Das nach den angegebenen vier Methoden dargestellte Produkt hat die Zusammensetzung:

$$(NH_4)_2C_2O_4 . 2\,VOC_2O_4 . 6\,H_2O,$$

wie die folgenden Analysen zeigen.

Berechnet für $(NH_4)_2O.2VO_2.3C_2O_3.6H_2O$			Gefunden % I	Gefunden % II
$(NH_4)_2O$ =	52	9.57 %	—	—
$2VO_2$ =	166.4	30.68	30.20	30.63—30.59—30.66 [1]
$3C_2O_3$ =	216.0	39.82	38.70	38.98—38.45
$6H_2O$ =	108.0	19.93	—	—
	542.4	100.00		

Berechnet für $(NH_4)_2O.2VO_2.3C_2O_3.6H_2O$			Gefunden % III 1. Anschlufs	Gefunden % III 2. Anschlufs	Gefunden % IV
$(NH_4)_2O$ =	52	9.57 %	9.70—9.78	9.44	9.45
$2VO_2$ =	166.4	30.68	30.20 – 30.45 — 30.25 [1]	30.16—30.30	30.22—30.40
$3C_2O_3$ =	216.0	39.62	38.70—38 50	38.75—38.55	38.90—38.30
$6H_2O$ =	108.0	19.93	—	—	—
	542.4	100.00			

[1] Gravimetrische Vanadinbestimmung.

Die oberhalb der einzelnen Kolumnen angegebenen römischen Ziffern bezeichnen die oben beschriebenen Methoden, nach denen das betreffende Produkt erhalten worden ist. Oxalsäure und Vanadin wurden meist titrimetrisch mit Permanganat bestimmt.

Das Ammoniumdivanadyloxalat krystallisiert in Formen, wie sie die untenstehende Figur 1 zeigt. Die Farbe ist grünlichblau. Es ist beständig, löst sich leicht in Wasser und läfst sich umkrystallisieren. Mit Calciumsalzlösungen entsteht erst nach dem Kochen ein Niederschlag von Calciumoxalat.

β) Ammoniumvanadyloxalat $(NH_4)_2C_2O_4.VOC_2O_4.2H_2O$.

Es lag die Vermutung nahe, dafs neben dem soeben beschriebenen Mischsalz noch ein anderes Ammoniumvanadyloxalat der Zusammensetzung $(NH_4)_2C_2O_4.VOC_2O_4$ bestände, was sich bestätigte. Zur Darstellung dieses Stoffes gingen wir von einer Lösung aus, die die Komponenten in dem der soeben angegebenen Formel entsprechenden Verhältnis enthielt. Es wurden demnach auf 2 Mole Ammonmetavanadat 4 Mole Oxalsäure und 1 Mol Ammonoxalat verwendet; da bei der Reduktion der Vanadinsäure 1 Mol Oxalsäure zerstört wurde, verblieb eine Lösung, die auf 1 VO_2 1 Mol $(NH_4)_2O$ und 2 Mole Oxalsäure enthielt. Beim Einengen dieser Lösung schied sich nun zunächst ein blauer, gut krystallisierter Stoff aus, der jedoch meist durch etwas Ammonoxalat verunreinigt war. Von dem letzteren konnten die bei langsamer Verdunstung erhaltenen gröfseren Krystalle allerdings leicht mechanisch getrennt werden; zweckmäfsiger erschien es jedoch, den ursprünglichen Zusatz von Ammonoxalat herabzusetzen. Verwendet man auf die angegebenen Mengen Vanadat und Oxalsäure nur $^1/_2$ Mol Ammonoxalat, so erhält man in der Tat ohne weiteres das reine Ammoniumvanadyloxalat $(NH_4)_2C_2O_4.VOC_2O_4.2H_2O$. Man darf jedoch mit der Einschränkung des Ammonsalzzusatzes nicht zu weit gehen, weil man sich sonst zu sehr den Lösungen mit der Zusammensetzung $VO_2:(NH_4)_2O = 2:1$ nähert, aus denen sich nach den obigen Ausführungen das Salz $(NH_4)_2C_2O_4.2VOC_2O_4.6H_2O$ bildet. Schon wenn man nur $^1/_4$ Mol Ammonoxalat verwendet, erhält man ein Gemisch der beiden Ammonvanadyloxalate, wie die Analysen solcher Präparate zeigten. — Die an verschiedenen Produkten ausgeführten Analysen ergaben die folgenden Werte:



Fig. 1.

Berechnet für $(NH_4)_2C_2O_4.VOC_2O_4.2H_2O$		Gefunden % I		II	III
	%	1. Frakt.	2. Frakt.		
VO_2 = 83.2	26.39	26.75—26.25	25.90—26.30—26.10	26.40—26.93	25.98
$(NH_4)_2O$ = 52.0	16.50	16.45	16.50	16.38	16.25
$2C_2O_3$ = 144.0	45.68	44.50—43.85	44.75—44.75	44.01—44.02	—
$2H_2O$ = 36.0	11.43	—	—	—	—
315.2	100.00				

Diese Verbindung besitzt eine wesentlich gröfsere Krystallisationsfähigkeit als das Ammondivanadyloxalat; sie unterscheidet sich von der letzteren auch durch ihre rein blaue Farbe. Die Krystalle werden mehrere Millimeter lang; einige unter dem Mikroskop beobachteten Formen sind in der nebenstehenden Zeichnung wiedergegeben. Das Ammonvanadyloxalat ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser und läfst sich umkrystallisieren. Gipswasser ruft in den Lösungen in der Kälte keinen Niederschlag hervor.



Fig. 3.

Alkalivanadyloxalate.

Auffallenderweise gelang es nicht, die beiden den Ammonsalzen entsprechenden Mischsalztypen auch mit Kalium und Natrium zu erhalten; vielmehr konnten von diesen Metallen nur die Verbindungen $R'_2O.2VO_2.3C_2O_3$ + aq. isoliert werden, einerlei, wie die Verhältnisse der Komponenten in den zur Darstellung dienenden Lösungen abgeändert wurden.

Kaliumdivanadyloxalat, $K_2C_2O_4.2VOC_2O_4 + 4H_2O$, erhält man, wenn man 1 Mol V_2O_5, 2 Mole Oxalsäure und 2 Mole saures Kaliumoxalat unter Erwärmung in Wasser löst und die Lösung nach vollständiger Reduktion hinreichend einengt. Es scheiden sich blaue Krystalle ab, die von etwaigen Verunreinigungen mechanisch zu trennen sind. Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als eine relativ gröfsere Menge Kaliumoxalat angewandt wurde. Die Zusammensetzung des Salzes ergab sich aus den folgenden Analysen.

Das reinblaue Salz ist luftbeständig und in Wasser leicht löslich; es läfst sich umkrystallisieren.

Berechnet für $K_2C_2O_4.2VOC_2O_4.4H_2O$		Gefunden % I	II (umkryst.)
$2VO_2 = 166.4$	30.33 %	29.97—30.20—30.35—30.49	30.16—30.42
$3C_2O_3 = 216.0$	39.37	39.11—39.28	38.95—38.55
$K_2O = 94.3$	17.18	17.25—17.12	—
$4H_2O = 72.0$	13.12	i. M. 13.37	—
548.7	100.00		

Natriumdivanadyloxalat, $Na_2C_2O_4.2VOC_2O_4.8.5H_2O$,

wird erhalten, wenn man 1 Mol V_2O_5, 2 Mole Oxalsäure und 2 Mole saures Natriumoxalat unter Erwärmen löst und die Lösung nach völliger Reduktion stark konzentriert. Das Salz scheidet sich in kleinen dunkelblauen, harten, kugeligen Aggregaten zum Teil an den Schalenwandungen ab; diese Aggregate scheinen aus radial angeordneten Nadeln zu bestehen. Da sie nicht allzu wasserlöslich sind, so kann man sie gehörig auswaschen. (Präp. I.)

Um festzustellen, ob das zuerst benutzte Verhältnis von Vanadin zu Oxalsäure und zu Natrium für die Darstellung dieses Stoffes erforderlich ist, wurde die Mutterlauge von Präparat I mit überschüssigem Vanadinpentoxyd gekocht und die filtrierte Lösung wieder zur Krystallisation gebracht. Es schied sich ein mit Präp. I identisches Produkt (Präp. II) ab. Ebenso wurde dieses Salz erhalten, als auf 1 Mol V_2O_5 4 Mole $NaHC_2O_4$ und 1 Mol Oxalsäure verwendet wurden, so dafs die reduzierte Lösung auf 1 VO_2 4 Mole Oxalsäure und 1 Mol Na_2O enthielt (Präp. III). Folgendes sind die Ergebnisse der Analysen an den verschiedenen Produkten:

Berechnet für $Na_2C_2O_4.2VOC_2O_4.8.5H_2O$		Gefunden % I	II	III
$2VO_2 = 166.4$	27.80 %	28.13—28.00—27.85—28.07	27.63—28.06—28.02	27.45—27.10
$3C_2O_3 = 216.0$	36.15	35.47—35.65	35.85—35.77	35.64—36.12
$Na_2O = 62.1$	10.40	10.66—10.70	10.70	—
$8.5H_2O = 153.0$	25.65	i. M. 25.70	—	—
597.5	100.00			

Das Natriumdivanadyloxalat ist luftbeständig und läfst sich umkrystallisieren.

Bei der näheren Betrachtung der Analysen aller hier beschriebenen Oxalate zeigt sich die auffällige Tatsache, dafs fast die

sämtlichen für Oxalsäure gefundenen Werte etwa 1—1.5% niedriger sind als die theoretischen. Dafs dies nicht auf mangelhafte Reinheit der untersuchten Stoffe zurückzuführen ist, folgt zunächst daraus, dafs der Fehler bei allen Salzen in gleicher Gröfse wiederkehrt, ergibt sich aber auch aus der guten Übereinstimmung der für die Basen gefundenen Werte mit der Theorie.

Die Abweichungen lassen sich demnach nur auf die Analysenmethode zurückführen. — Folgendes Verfahren war benutzt worden: Zur Bestimmung von Vanadin und Oxalsäure wurde zuerst die für die Oxydation beider Stoffe erforderliche Permanganatmenge (*a* ccm) festgestellt, dann wurde die entstandene Vanadinsäure mit Schwefeldioxyd reduziert und titrimetrisch mit Permanganat bestimmt (*b* ccm). Die Differenz (*a*—*b*) entspricht dann der vorhandenen Oxalsäure. — Gegen die titrimetrische Bestimmung des Vanadins allein ist bei der notorischen Zuverlässigkeit der Methode nichts einzuwenden, auch stimmen die Vanadintitrationen mit gravimetrischen Bestimmungen völlig überein. Demnach kann nur die gemeinsame Titration von Vanadyl und Oxalsäure die Ursache der fehlerhaften Oxalsäurewerte sein. Es wurde deswegen die Zuverlässigkeit dieser Titration in der Weise geprüft, dafs zuerst die Wirkungswerte einer Vanadyl- und einer Oxalsäurelösung gegen Permanganat gesondert bestimmt, sodann abgemessene Volumina beider Lösungen vermischt und zusammen mit Permanganat titriert wurden. Das Ergebnis dieser Prüfung erklärte die erwähnten zu niedrig gefundenen Oxalsäurewerte, denn die bei der Titration eines Gemisches von Vanadylsalzlösung und Oxalsäure verbrauchten Permanganatmengen waren stets geringer als die Summe der zur getrennten Oxydation gleicher Volumina der beiden Lösungen verbrauchten Mengen Permanganat.

Die folgenden Zahlen legen die Verhältnisse klar:

10 ccm der Oxalsäurelösung (A.) verbrauchten 13.99 ccm Permanganat
10 „ „ Vanadyllösung (B.) „ 3.91 „ „

Gemischt wurden	Zur Titration d. Gemisches verbraucht in ccm	Berechnete Permanganatmenge in ccm	Minderverbrauch bei der Titration des Gemisches in ccm
10 ccm A + 10 ccm B	17.80	13.99 + 3.91 = 17.90	0.10
10 „ A + 20 „ B	21.58	13.99 + 2 × 3.91 = 21.81	0.23
10 „ A + 20 „ B	21.50	13.99 + 2 × 3.91 = 21.81	0.31

Die Differenzen zwischen Versuch und Theorie betragen also nur Bruchteile von Kubikzentimetern; sie sind jedoch grofs genug, die vorhandenen Fehler zu erklären. — Es lag nun nahe, die Ursache dieser Erscheinung in einer durch Vanadin katalytisch beschleunigten Oxydation der Oxalsäure zu suchen, da ja die letztere bekanntlich — besonders im Lichte — sich in Gegenwart zahlreicher Metallsalze zersetzt.[1] Diese Vermutung konnte jedoch nicht bestätigt werden; denn die Fehlbeträge wurden beim längeren Stehen des Lösungsgemisches im Lichte nicht gröfser, sie wurden auch nicht verändert durch andauerndes Durchleiten von Luft. Es fehlt demnach bisher eine plausible Erklärung der beobachteten Erscheinung.

II. Verbindungen des vierwertigen Vanadins mit Rhodanwasserstoffsäure.

Veranlassung zur Untersuchung der Rhodanide gab eine von Ellram[2] angegebene Reaktion auf Vanadinsäure, die darin besteht, dafs auf Zusatz von Rhodankalium zu Vanadinsäurelösungen Blaufärbung eintritt. Die Reaktion, die auf einer Reduktion der Vanadinsäure durch das Rhodan beruht, ist sehr empfindlich; dies ist auf die intensive Färbung der Vanadylrhodanverbindungen zurückzuführen.

Das dem Vanadylchlorid $VOCl_2$ entsprechende Rhodanid konnte nicht erhalten werden; dagegen war es möglich, einige seiner Mischsalze darzustellen.

Beim Verdunsten der mit Rhodanalkalien versetzten Vanadylsalzlösungen krystallisierten die Mischsalze — ihrer grofsen Löslichkeit wegen — nicht aus; auch Alkohol erzeugt in solchen Lösungen keine Fällung. Ebensowenig wurden Erfolge erzielt, als Lösungen von Rhodanalkalien in Wasser oder Alkohol mit Vanadinpentoxyd gekocht und aus den blauen Flüssigkeiten die Lösungsmittel verdunstet wurden. Als ich aber versuchte, eine solche wässerig-alkoholische Vanadylrhodanidlösung mit Äther zu fällen, zeigte sich, dafs die Blaufärbung zum Teil in die Ätherschicht hineinging. Damit war eine Andeutung zur Darstellung der Vanadylrhodanverbindungen gegeben, da anzunehmen war, dafs die blaue,

[1] Jorissen und Reicher, *Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 142.

[2] Sitzungsber. d. Naturf. Ges. b. d. Universität Dorpat 1895, S. 28. — *Chem. Ztg.* Rep. **20**, 153. — *Chem. Centrbl.* **1896** II, 211.

den Äther färbende Verbindung beim Verdunsten des letzteren krystallisiert zurückbleiben würde. Es ergab sich jedoch, dafs beim Ausschütteln der Vanadylrhodanidlösungen mit Äther von diesem nur geringe Substanzmengen aufgenommen werden, und deswegen wurde nach einem besseren Lösungsmittel gesucht. Dies fand sich bald in dem zu ähnlichen Zwecken bereits verwendeten Amylalkohol, der beim Schütteln mit wässeriger Vanadylrhodanidlösung den gröfsten Teil des Vanadins aufnimmt, wie sich aus der starken Entfärbung der wässerigen Schicht ergibt. Amylalkohol zeigt nun den Übelstand, dafs er seines hohen Siedepunktes wegen bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam verdunstet; beim Erwärmen der Lösung liegt aber wiederum die Gefahr nahe, dafs die etwas empfindlichen Rhodanide zum Teil zersetzt werden, wodurch leicht die Krystallisation verhindert werden kann. Trotzdem gelang es, bei vorsichtigem Arbeiten aus Amylalkohol krystallisierte Vanadyldoppelrhodanide zu erhalten. — Ein wesentlich vorteilhafteres Lösungsmittel als der Amylalkohol wurde aber in dem Äthylacetat (Siedep. 77.5°) gefunden, das an Lösungswirkung dem ersteren fast gleich kommt, ihn aber an Flüchtigkeit weit übertrifft. Mit Hilfe des Äthylacetats war denn auch die Darstellung des Kalium- und Ammoniumvanadylrhodanids leicht möglich.

a) Ammoniumvanadylrhodanid, $(NH_4)_2VO(CNS)_4.5H_2O$.

Zur Darstellung dieses Stoffes arbeitet man am zweckmäfsigsten in der folgenden Weise: Man löst Ammoniummetavanadat in möglichst wenig Schwefelsäure und reduziert die Lösung mit Schwefeldioxyd. Nachdem der Überschufs des letzteren durch Erhitzen vertrieben ist, konzentriert man die Lösung stark und versetzt sie so lange mit Ammoniak, bis ein geringer Niederschlag von Ammonvanadit entsteht, der abfiltriert wird. In der nunmehr neutralen Lösung löst man viel festes Ammonrhodanid auf — jedoch ohne zu erwärmen —, sodann bringt man das Gemisch in einen Schütteltrichter, fügt ungefähr das gleiche Volumen Äthylacetat hinzu und schüttelt mehrfach kräftig durch. Sollte die wässerige Schicht nach dem Absitzen noch intensiv blau gefärbt sein, so ist die Menge des Äthylacetats zu vergröfsern. Um eine recht vollständige Trennung beider Schichten zu erzielen, ist es zweckmäfsig, das Gemisch eine Nacht lang stehen zu lassen, nachdem man die Flüssigkeit im Schütteltrichter mehrfach in rotierende Bewegung gesetzt hat, wo-

durch die an den Wänden haftenden Wassertröpfchen herabgespült werden. Nach dem vollständigen Absitzen der wässerigen Schicht läfst man diese abfliefsen; es mufs darauf geachtet werden, dafs im Äthylacetat kein Wasser zurückbleibt. Die dunkelblaue Äthylacetatlösung filtriert man sodann und läfst das Lösungsmittel über Schwefelsäure oder an der Luft verdunsten. Erwärmung ist dabei zu vermeiden, weil sonst leicht Zersetzung — unter Grünfärbung — eintritt. Nach hinreichender Konzentration scheiden sich dann mehr oder weniger gut ausgebildete Krystalle von Ammonvanadylrhodanid ab.

Wie bereits erwähnt, ist besonders auf eine vollständige Abtrennung der wässerigen Schicht von der organischen zu achten, weil sonst das entstehende Produkt leicht verschmiert.

Die Neutralisation der Lösung vor dem Zusatz von Ammonrhodanid ist aus verschiedenen Gründen unbedingt erforderlich. Erstens nämlich wird beim Ausschütteln einer sauren Lösung mit Äthylacetat ein Teil des letzteren überflüssigerweise gespalten, so dafs die Säuremenge noch vergröfsert wird. Zweitens scheint das Äthylacetat in sauren Lösungen wesentlich stärker löslich zu sein als in neutralen, sodafs bei hinreichendem Säurezusatz überhaupt keine Schichtbildung mehr eintritt; dies bedingt einen Verlust an wirksamen Lösungsmittel. Drittens spaltet Säure den in Äthylacetat löslichen Ammonvanadylrhodanidkomplex, so dafs in sauren Lösungen dessen Verteilungsverhältnis zwischen Wasser und Äthylacetat für den fraglichen Zweck sehr ungünstig beeinflufst wird.[1] Viertens endlich kann in saurer Lösung — besonders beim Erwärmen — das Vanadin durch das Rhodan weiter reduziert werden, so dafs Zersetzungsprodukte entstehen, die die Krystallisation des noch vorhandenen Rhodanids verhindern.

Es mag noch bemerkt werden, dafs ein Entwässern der Äthylacetatlösung durch Calciumchlorid vor dem Eindampfen den Erfolg hatte, dafs die Lösung zu einem grünen Sirup eintrocknete; dies erscheint plausibel, wenn man den ziemlich hohen Wassergehalt des krystallisierten Produktes berücksichtigt.

Folgendes sind die Resultate der Analysen zweier Präparate:

---

[1] Beim Ausschütteln einer Ammonvanadylrhodanidlösung in Äthylacetat mit viel verdünnter Schwefelsäure geht fast das ganze Vanadin in die wässerige Schicht über.

Berechnet für $(NH_4)_2VO(CNS)_4.5H_2O$		Gefunden % I	Gefunden % II
VO = 67.2	15.80 %	15.75—15.45	15.60—15.21
$2NH_4$ = 36.0	8.45	8.41	8.45
4CNS = 232.0	54.50	54.33—54.11	54.27—54.38
$5H_2O$ = 90.0	21.25	—	i. M. 21.76
425.2	100.00		

Herr Prof. v. Groth war so freundlich, die Krystalle des Ammonvanadylrhodanids durch Herrn Dr. H. Steinmetz messen zu lassen, der darüber folgende Angaben macht:

„Rhombisch. $a:b:c = 0.991:1:0.607$

Comb. $m(110)$, $d(101)$

	beob.	ber.
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$ =	*89° 30′	—
$m:d = (110):(101)$ =	69° 50′	69° 4′
$d:d = (110):(\bar{1}01)$ =	*61° 0′	— .

Keine deutliche Spaltbarkeit. Deutlicher Dichroismus zwischen Indigoblau und tiefem Azurblau."

Das Ammonvanadylrhodanid ist durchaus luftbeständig, in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Amylalkohol und Äthylacetat leicht löslich und aus den beiden letzteren leicht umzukrystallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 58°.

b) Kaliumvanadylrhodanid, $K_2VO(CNS)_4.5H_2O$.

Zur Darstellung dieses Stoffes benutzt man eine, eventuell mit Kaliumhydroxyd neutralisierte konzentrierte Vanadylsulfatlösung, die mit überschüssigem Kaliumrhodanid versetzt wird. Wegen der beträchtlichen Kaliumkonzentration fällt gewöhnlich viel Kaliumsulfat aus, das man vor dem Ausschütteln mit Äthylacetat abfiltriert. Im übrigen arbeitet man wie beim Ammonsalz; es sind auch hier alle oben angegebenen Vorschriften innezuhalten. Das Kaliumsalz krystallisiert bisweilen in centimeterlangen Prismen.

Folgendes sind die Analysenresultate:

Berechnet für $K_2VO(CNS)_4.5H_2O$		Gefunden % I	Gefunden % II
VO = 67.2	14.37 %	14.53—14.50	14.33—14.12
2K = 79.3	16.75	16.90—16.80	16.40—16.95
4CNS = 232.0	49.63	50.02—49.97	49.75—49.50
$5H_2O$ = 90.0	19.25	—	i. M. 19.08
468.5	100.00		

Auch von diesem Salz liefs Herr Prof. v. Groth die Krystalle durch Herrn Dr. H. Steinmetz bestimmen, der folgendes mitteilt:

„Rhombisch. $a:b:c = 0.9163:1:0.5469$
Comb. $m\{110\}$, $d\{101\}$, $q\{011\}$;

letzteres nur einseitig (nach Achse b hemimorph), an der anderen Seite nur klein und unvollkommen ausgebildet.

	beob.	ber.
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	*85° 0′	—
$m:d = (110):(101) =$	*67° 52′	—
$d:d = (101):(\bar{1}01) =$	61° 32′	61° 28′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	60° circa	57° 22′.“

Nach diesen Messungen ist die Verbindung isomorph mit dem entsprechenden Ammonsalz.

Die nebenstehende Zeichnung des Kaliumvanadylrhodanids verdanke ich gleichfalls den beiden genannten Herren, denen ich auch an dieser Stelle für ihre Liebenswürdigkeit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Das Kaliumvanadylrhodanid ist tiefblau gefärbt; die Krystalle verlieren an der Luft ihren Glanz; im übrigen sind sie beständig. Das Salz löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Amylalkohol und Äthylacetat. Aus dem letzteren läfst es sich umkrystallisieren.

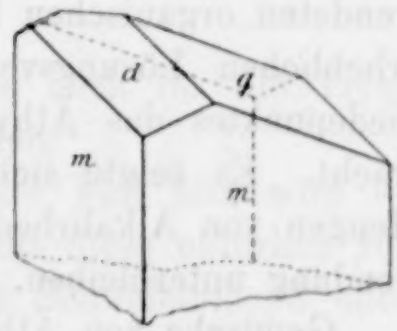


Fig. 3.

Es ist auffallenderweise nicht gelungen, ein dem Kalium- und Ammonsalz entsprechendes Natriumsalz darzustellen. Als eine in der oben angegebenen Weise bereitete Äthylacetatlösung des Stoffes über Schwefelsäure zum Verdunsten aufgestellt wurde, wuchsen vom Rande der Lösung aus ganz feinfilzige Massen empor, in die sich der Rest der Lösung hineinsaugte. Das schwammartige Gebilde liefs sich auf Ton sehr stark zusammenpressen und lieferte schliefslich nach dem Trocknen eine graublaue bröckelige Masse, die nicht analysiert wurde, weil keine Gewähr für ihre Einheitlichkeit vorhanden war.

III. Verfahren zur quantitativen Scheidung des Vanadins.

Die Tatsache, dafs sich einer wässerigen, rhodanhaltigen Vanadylsalzlösung durch verschiedene, mit Wasser nicht mischbare organische Flüssigkeiten eine beträchtliche Vanadinmenge entziehen läfst, legte den Gedanken nahe, auf dieser Basis eine quantitative Abscheidung des Vanadins von anderen Elementen durch Ausschütteln auszuarbeiten.[1] Die für diese Untersuchung praktisch wichtige Frage, ob in der angegebenen Weise eine Trennung des Vanadins von den Alkalien möglich sei, wurde zuerst experimentell in Angriff genommen. Aus den in Abschnitt II mitgeteilten Versuchen ergab sich, dafs das Vanadin in Form eines Alkalivanadylrhodanids in das organische Lösungsmittel übertritt; hieraus durfte jedoch noch nicht gefolgert werden, dafs die angestrebte Trennung des Vanadins von den Alkalien nicht zu erreichen sei, denn es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs bei Gegenwart von hinreichenden Mengen Ammonrhodanid sich nur Ammonvanadylrhodanid in dem organischen Lösungsmittel löste, während Alkalirhodanid in der wässerigen Schicht zurückblieb.

Von den bei der Darstellung der Alkalivanadylrhodanide verwendeten organischen Solventien kam zunächst sowohl wegen seines erheblichen Lösungsvermögens wie auch wegen seines niedrigen Siedepunktes das Äthylacetat für die vorliegenden Zwecke in Betracht. Es zeigte sich aber, dafs diese Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Alkalirhodaniden löst und deswegen mufste ihre Anwendung unterbleiben.

Gemische von Äthylacetat mit Äther zeigen mit zunehmendem Äthergehalt immer geringeres Lösungsvermögen für Alkalirhodanide; gleichzeitig nimmt ihr Lösungsvermögen für das Vanadin erheblich ab, so dafs die Operation des Ausschüttelns mit derartigen Gemischen sehr oft wiederholt werden mufs, um der wässerigen Schicht das Vanadin quantitativ zu entziehen. Es wurde deswegen schliefslich ein Ätheramylalkoholgemisch verwendet (9 Teile Äther — 1 Teil Amylalkohol), das hinreichend schnelles Arbeiten gestattet, ohne jedoch Alkalirhodanid aufzunehmen. — Die Trennungsversuche wurden ausgeführt an Gemischen von Natriumsulfat- und Vanadylsulfatlösungen, deren Gehalt in bekannter Weise gewichtsanalytisch festgestellt war. Die Flüssigkeitsmengen wurden aus

[1] Vergl. Rosenheim und Huldschinsky, Trennung von Co u. Ni, Ni u. Zn, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2050.

Büretten abgemessen, stark eingedampft, nach dem Abkühlen mit viel Ammonrhodanid versetzt und sodann im Rothschen Schüttelapparate so lange mit dem Amylalkoholäthergemisch ausgeschüttelt, bis die organische Flüssigkeit farblos war. Die Technik des Ausschüttelns, sowie der Rothesche Apparat sind eingehend von Rosenheim und Huldschinsky[1] beschrieben, so dafs es hier nicht erforderlich ist, auf Einzelheiten einzugehen. Bemerkt mag nur werden, dafs durchaus neutrale Lösungen verwendet werden müssen, weil sonst störende Nebenreaktionen auftreten. Ferner ist zu beachten, dafs sich während des Schüttelns vielfach ein geringerer Bruchteil des Vanadins oxydiert, der dann natürlich nicht in die organische Flüssigkeit übergehen kann, weil nur die Vanadylrhodanide in dem angegebenen Gemisch löslich sind. Aus diesem Grunde ist es ratsam, wenn die organische Schicht fast farblos erscheint, die wässerige Schicht aus dem Apparat abzulassen, durch Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat zu reduzieren und dann nochmals auszuschütteln.

Die folgende Tabelle zeigt die Anwendbarkeit der Methode für Trennung von Vanadin und Natrium.[2]

(Siehe Tabelle, S. 296.)

Die Methode kann in der gleichen Weise auch für die Trennung des Kaliums von Vanadin benutzt werden.

Ist das Vanadin — wie wohl meistens der Fall sein wird — in Form von Vanadinsäure vorhanden, so mufs diese natürlich vor Anwendung des beschriebenen Verfahrens mit Schwefeldioxyd oder Hydroxylaminchlorhydrat zu Vanadylsalz reduziert werden.

Gegenüber dem Roseschen Verfahren der Trennung des Vanadins von Alkalien durch Fällung des ersteren als Merkurovanadat bietet die hier vorgeschlagene Methode wenigstens durch Zeitersparnis einige Vorteile. Wichtiger erscheint mir jedoch der Nachweis, dafs es möglich ist, durch bestimmte organische Solventien das Vanadylrhodanid wässerigen Flüssigkeiten quantitativ zu entziehen. Hierdurch ist nämlich die Möglichkeit gegeben, in einfacher Weise das Vanadin von Molybdän, Wolfram und ähnlichen Stoffen abzutrennen, ein Problem, das für die Analyse der sogenannten „komplexen Säuren“ von Bedeutung ist. Um die Trennung der

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2050.

[2] Die Versuchszahlen, die zu den vorher angegebenen Schlufsfolgerungen geführt haben, sind fortgelassen.

Nr.	Angewendet				Gefunden		Differenz	
	V_2O_5 mg	Na_2SO_4 mg	NH_4CNS g	Vol. Äther : Amylalkohol	V_2O_5 mg	Na_2SO_4 mg	V_2O_5 mg	Na_2SO_4 mg
1.	126.05	287.0	5	5 : 1	126.75	286.3	+0.7	−0.7
2.	126.05	287.0	5	5 : 1	126.83	286.10	+0.78	−0.9
3.	126.05	287.0	5	10 : 1	125.90	287.15	−0.15	+0.15
4.	126.05	287.0	5	10 : 1	125.70	287.50	−0.35	+0.50
5.	126.05	287.0	5	9 : 1	126.00	287.00	−0.05	0.00
6.	126.05	287.0	5	9 : 1	126.10	286.90	+0.05	−0.10
7.	63.00	287.0	5	9 : 1	63.20	287.00	+0.20	0.00
8.	63.00	287.0	5	9 : 1	63.10	287.10	+0.10	+0.10
9.	31.50	287.0	5	9 : 1	31.45	286.80	−0.05	−0.20
10.	15.75	287.0	5	9 : 1	15.75	287.00	0.00	0.00
11.	126.05	143.5	5	9 : 1	126.15	143.70	+0.10	+0.20
12.	126.05	71.75	5	9 : 1	126.05	71.70	0.00	−0.05

Vanadinsäure von Molybdän- und Wolframsäure durchzuführen, wäre es nur erforderlich, die Vanadinsäure allein in Vanadylsalz überzuführen und dieses als Rhodanid mit einem geeigneten Lösungsmittel auszuschütteln.

IV. Die Vanadite.

Die Tatsache, dafs das den Vanadylsalzen zu Grunde liegende Oxyd auch als saurer Bestandteil in Salzen auftreten kann, war bereits Berzelius[1] bekannt. Eine eingehende Untersuchung der Vanadite wurde dann durch Crow[2] ausgeführt, der neben dem Kalium-, Natrium- und Ammonsalz auch das Baryum-, Silber- und Bleisalz beschrieb. Eine Revision der Crowschen Angaben schien einerseits wegen der auffallenden Zusammensetzung der Vanadite ($R'_2V_4O_9$ + aq) geboten; andererseits war sie notwendig, um festzustellen, ob die Vanadite die für physikalische Messungen erforderliche Stabilität besäfsen. Das Letztere ist nun keineswegs der Fall; vielmehr werden die Vanadite in wässeriger Lösung sehr leicht durch den Luftsauerstoff oxydiert, so dafs von allen Messungen abgesehen werden mufste. Crows Angaben über die Zusammensetzung der Vanadite konnten im allgemeinen bestätigt werden. Demnach sind diese Verbindungen zu betrachten als Salze einer zweibasischen tetramolekularen vanadinigen Säure ($H_2V_4O_9$), die ein Analogon bildet zur Metawolframsäure und zur Tetraborsäure.

α) Ammoniumvanadit, $(NH_4)_2V_4O_9$ + xaq.

Crow erhielt dieses Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_2V_4O_9$ + $3H_2O$, als er zu der gelinde erwärmten Lösung eines Vanadylsalzes überschüssiges Ammoniak hinzufügte, bis der entstandene Niederschlag sich löste. Nach unseren Erfahrungen ist diese Vorschrift jedoch nicht hinreichend genau.

Bei der Anwendung von konzentrierten, gelinde erwärmten Vanadylsalz- und Ammoniaklösungen konnten wir nur einen schmutzig braunen, flockigen Körper erhalten, der sich in Überschufs von Ammoniak nicht ganz löste. Bei der Anwendung von weniger konzentrierten Lösungen, die siedend zusammengebracht wurden, trat

---

[1] Berzelius, *Pogg. Ann.* **22**, 1.

[2] Crow, *Journ. Chem. Soc.* **30** (1876), 453. Crow nannte die hier als „Vanadite“ bezeichneten Stoffe „Hypovanadate“. Dieser Name wurde aufgegeben, weil er mit der üblichen Nomenklatur nicht in Einklang steht.

eine goldbraune Färbung der Lösung auf und bald erschien wieder der flockige, braune Stoff, aber diesmal schon stark vermischt mit goldbraunen, nadelförmigen Kryställchen. Ein krystallisiertes Produkt wurde erst rein erhalten, als wir die Fällung umgekehrt ausführten, d. h. zu der zum Sieden erhitzten Ammoniaklösung (vom Vol.-Gew.: 0.90) die gleiche Menge der siedenden blauen Vanadylsalzlösung (im Liter höchstens 30 g V_2O_5 enthaltend), langsam, unter ständigem Umrühren zufügten; die goldbraune Flüssigkeit mufs in einer gut verschlossenen Flasche, die durch die Flüssigkeit vollständig gefüllt wird, aufbewahrt werden, um ihre Oxydation durch Luftsauerstoff zu vermeiden. — In einigen Stunden erfolgt das Krystallisieren der glänzenden, braunen Nädelchen ziemlich vollständig. Es zeigte sich beim Auswaschen und Trocknen bald, dafs das Salz Ammoniak abgibt und Sauerstoff aufnimmt. Je länger die Präparate getrocknet wurden, um so höher fielen die Vanadinwerte, um so niedriger die Ammoniumwerte aus.

Beim möglichst schnellen Arbeiten liefs sich allerdings das Verhältnis $VO_2 : (NH_4)_2O$ angenähert zu 4 : 1 feststellen; aber der dem Präparat stets anhaftende Ammoniakgeruch bewies deutlich, dafs wir es meist mit einem in Zersetzung begriffenen Präparat zu tun hatten. Da unter diesen Umständen sich eine sichere Feststellung des Wassergehaltes überhaupt nicht ermöglichen liefs, so verzichteten wir schliefslich auf eine vollständige Analyse und beschränkten uns darauf, das Verhältnis von $VO_2 : (NH_4)_2O$ in einem feuchten Präparat festzustellen, um sicher zu sein, dafs die nach dem Trocknen erhaltenen Verhältniszahlen nicht etwa bereits durch erhebliche Abgabe von Ammoniak entstellt sind. In einem solchen, noch etwas feuchten Präparate wurden nun gefunden

$$VO_2 = 71.68 \text{ und } 71.93\,\%$$
$$(NH_4)_2O = 11.07 \text{ und } 10.73\,\%.$$

Demnach ist $VO_2 : (NH_4)_2O = 4.03 : 1$ und die von Crow angegebene Formel ist bis auf den Wassergehalt bestätigt.

Das Ammonvanadit krystallisiert in braunen, goldglänzenden Nädelchen oder Schuppen. Es löst sich in Wasser leicht, in Alkohol, Äther und Ammoniak nicht. Säuren lösen das Salz mit blauer Farbe zu Vanadylsalz. Alkalien fällen aus seiner wässerigen Lösung entsprechende Alkalivanadite (siehe unten). Seine wässerige Lösung ist tiefbraun und oxydiert sich rasch an der Luft. Die

Krystalle zersetzen sich, verlieren bald ihre goldbraune, glänzende Farbe und werden mattschwarz.

β) Natriumvanadit, $Na_2V_4O_9 + 4H_2O$.

Die von Crow zur Darstellung dieses Salzes gegebene Vorschrift ist seiner Anweisung zur Bereitung des Ammonsalzes ganz analog; es gelang uns jedoch nicht, in dieser Weise zu einwandfreien, gut krystallisierten Präparaten zu kommen. Am zweckmäfsigsten ist es, wenn man, ähnlich wie beim Ammonsalz, in die etwa 10%ige Natronlauge eine verdünnte heifse Vanadylsalzlösung einfliefsen läfst, wobei natürlich die Lauge stets in grofsem Überschufs bleiben mufs, und die braune Lösung in gut verschlossener Flasche langsam abkühlen läfst. Hierbei wird zwar die Bildung eines amorphen Produktes neben den Krystallen auch nicht vollständig vermieden, aber in der Hauptsache erhält man einen gut krystallisierten Stoff, der dann von den Verunreinigungen durch Schlemmen mit Natronlauge ziemlich leicht zu trennen ist. (Präparate I und II.)

Völlig frei von der amorphen Beimengung konnte das Natriumvanadit erhalten werden, als eine Ammonvanaditlösung in der Hitze mit Natronlauge versetzt wurde; beim Erkalten schied sich das Salz krystallisiert ab. (Präparate III und IV.)

Folgendes sind die Analysenergebnisse:

Berechnet für $Na_2V_4O_9+4H_2O$ %		Gefunden % I	II	III	IV
$4VO_2$ = 332.8	71.28	72.37—72.20	72.70—72.37	71.15—71.27	71.00—71.17
Na_2O = 62.1	13.30	13.55—13.25	12.84—13.07	13.53—13.40	13.60—13.45
$4H_2O$ = 72.0	15.42	i. M. 14.32	i. M. 14.52	i. M. 15.34	i. M. 15.40
466.9	100.00				

Die etwas zu hohen Vanadinwerte der ersten beiden Präparate sind wohl darauf zurückzuführen, dafs die amorphe Beimengung durch Schlemmen nicht völlig entfernt worden war.

Das Natriumvanadit bildet goldbraune Nadeln oder Schuppen. In Bezug auf Löslichkeit und sein chemisches Verhalten ist er dem Ammonsalz ganz ähnlich.

Crow gibt einen Wassergehalt von 7 Molen an für ein zwischen Filtrierpapier getrocknetes Produkt.

γ) Kaliumvanadit, $K_2V_4O_9 + 4H_2O$.

Bei der Darstellung dieses Stoffes wurden dieselben Beobachtungen gemacht wie beim Natriumsalz. Auch hier liefs sich das reine Produkt genau in der dort beschriebenen Weise darstellen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Berechnet für $K_2V_4O_9+4H_2O$		Gefunden %	
		I	II
K_2O = 94.0	18.89 %	18.13—18.38	19.05—19.06
$4VO_2$ = 332.8	66.68	67.03—67.26	66.17—66.48—66.20
$4H_2O$ = 72.0	14.43	i. M. 14.16	i. M. 14.67
498.8	100.00		

In Form und Eigenschaften ist das Kaliumvanadit dem Natriumsalz sehr ähnlich. — Auch hier fand Crow einen Gehalt von 7 Molen Wasser.

δ) Baryumvanadit, $BaV_4O_9 + 4H_2O$.

Nach Crows Angaben erhält man das Baryumvanadit leicht durch Zusatz von Barytwasser zu einer Vanadylsalzlösung als gelbbraunen, schwer löslichen Niederschlag. Ein nach dieser Vorschrift dargestelltes Produkt hatte nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz die oben angegebene Zusammensetzung, während Crow einen Gehalt von $5H_2O$ annimmt.

Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

Berechnet für $BaV_4O_9.4H_2O$		Gefunden %
BaO = 153.4	27.48 %	27.72—28.01
$4VO_2$ = 332.8	59.62	59.22—59.45
$4H_2O$ = 72.0	12.66	i. M. 12.79
558.2	100.00	

ε) Silbervanadit.

Ein besonderes Interesse beanspruchte das Silbervanadit, weil es nach Crow die von der Zusammensetzung der anderen Vanadite abweichende Formel $Ag_2V_2O_5$ besitzen sollte. Es scheint jedoch hier ein Irrtum vorzuliegen, denn es ist uns überhaupt nicht die Darstellung eines analysenreinen Silbervanadits gelungen. Bei der Umsetzung einer Alkalivanaditlösung mit Silbernitrat entsteht neben einer blauen Lösung ein schwarzer Niederschlag, der Silbervanadit,

daneben aber auch Vanadat und metallisches Silber enthält. Das letztere verdankt jedenfalls einer Reduktion des Silbernitrats durch das Vanadit seine Entstehung,[1] und so erklärt sich denn auch das Auftreten des Vanadats. Zur Analyse wurde das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das zurückbleibende Silber gewogen und in der Lösung Silber und Vanadindioxyd bestimmt. Es ergab sich kein rationales Verhältnis und die von Crow aufgestellte Formel scheint einem Zufall ihre Entstehung zu verdanken. Ein Beweis, dafs neben den Tetravanaditen noch Divanadite existieren, ist demnach bisher noch nicht erbracht worden.

---

[1] In saurer Lösung findet nach Gooch und Gilbert eine Oxydation von Vanadylsalzen durch Silbersalze nicht statt. Vergl. *Z. anorg. Chem.* **35**, 420.

Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, Berlin N, Juni 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juni 1903.

Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot.

Entgegnung an die Herren Karl Daniel und Hans Leberle.

Nach Versuchen von A. Gutbier und C. Trenkner.

Mitgeteilt von

A. Gutbier.

Unter dem obengenannten Titel haben vor kurzer Zeit die Herren Karl Daniel und Hans Lebele in dieser Zeitschrift[1] eine Abhandlung publiziert, in welcher sie darzulegen versuchen, dafs die von Rivot für die quantitative Bestimmung des Eisens neben Tonerde und verwandten Erden vorgeschlagene Methode so gut wie unbrauchbar sei, da nach den Analysen der Herren Karl Daniel und Hans Leberle „der erzielte Genauigkeitsgrad“ bei der Bestimmung des Eisens neben dem Zirkon „selbst bei dem berücksichtigten, günstigsten Grenzfall 50 äqu. Fe : 1 äqu. Zr nur bescheidenen Anforderungen zu genügen vermag.“[2]

Im Anschlusse an ihre Untersuchungen haben die Herren Karl Daniel und Hans Leberle die jüngst von einem meiner Mitarbeiter, Herrn G. Hüller, ausgeführte und in kurzem Auszuge in dieser Zeitschrift[3] publizierte Arbeit einer Kritik unterzogen, welche in einer im Kreise unserer Fachgenossen sonst glücklicherweise nicht üblichen Art und Sprache abgefafst ist! Ich sehe mich nicht veranlafst, im gleichen Tone zu antworten, sondern begnüge mich mit folgenden sachlichen Ausführungen:[4]

---

[1] Karl Daniel und Hans Leberle, *Z. anorg. Chem.* **34**, 393.

[2] l. c. S. 397.

[3] A. Gutbier und G. Hüller, *Z. anorg. Chem.* **32**, 92.

[4] Ich war leider durch äufsere Umstände daran verhindert, sofort auf die Angriffe der Herren Karl Daniel und Hans Leberle antworten zu können.

1. Auf die Behauptung der Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE:[1] „Abgesehen davon, dafs die in Frage stehende Methode nicht neu, wie behauptet wird, sondern bereits vor mehr als 50 Jahren von RIVOT veröffentlicht wurde . . . .“ sei bemerkt, dafs sich in der kurzen Mitteilung auch nicht ein einziges Wort findet, aus dem man schliefsen könnte, dafs wir die von uns benutzte Methode auch nur im geringsten als neu bezeichnet, oder gar für neu gehalten hätten! Im Gegenteile haben wir in dem zweiten Absatze der betr. Mitteilung ausdrücklich gesagt:[2] „. . . . haben wir ein Verfahren ausprobiert, welches unserer Erfahrung nach auch bei der quantitativen Trennung von Aluminium und Eisen die besten Resultate liefert.“

2. Auf die Bemerkung der Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE:[3] „. . . . fällt vor allem die vollständige Ignorierung der hygroskopischen Eigenschaft des Eisenoxyds und Zirkondioxyds, die auf den Ausfall der Schlufsresultate geradezu einen entscheidenden Einflufs ausübt, auf“ und „dem sorgfältigen Analytiker kann es nicht entgehen, dafs schon das, wie üblich, in Klümpchenform zur Wägung gebrachte Eisenoxyd auf der Wage kleine Gewichtszunahmen erleidet“ darf ich den Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE antworten, dafs ich es nicht für notwendig erachte, mich in einer kurzen Mitteilung über Dinge der einfachen analytischen Sorgfalt ausführlich zu verbreiten!

3. Hiermit erledigt sich auch die Bemerkung der Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE:[4] „Es ist klar, dafs GUTBIER und HÜLLER dieses hygroskopische Wasser“ — ?? — „bei der Reduktion als Sauerstoff wogen, wodurch dann der daraus berechnete Fe_2O_3- bezw. Fe-Gehalt[5] eine entsprechende Erhöhung erfährt.“

4. Dem Vorschlage der Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE,[6] in Zukunft bei analytischen Arbeiten ausschliefslich „Normallösungen“ anzuwenden, sind wir allerdings nicht gefolgt, nachdem schon Herr G. HÜLLER wieder von neuem die Tatsache bestätigt hat, dafs Zirkonchloridlösungen[7] ohne grofsen Säureüberschufs nicht

---

[1] l. c. S. 399.
[2] l. c. S. 92.
[3] l. c. S. 399.
[4] l. c. S. 399.
[5] Wir haben einen Fe-Gehalt nie berechnet!
[6] l. c. S. 394.
[7] Vergl. hierzu: HERZFELD und KORN, Chemie der seltenen Erden, S. 139.

beständig sind, und da wir nicht, wie die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE, durch Erwärmen eines Gemisches von Eisenchloridlösung, die mit Salzsäure versetzt ist, und Zirkonnitratlösung, die mit Salpetersäure angesäuert ist, grofse Mengen von Chlor in der Flüssigkeit erzeugen wollten!

5. Während Herr G. HÜLLER[1] und bei der vorliegenden Revision auch Herr C. TRENKNER die Eisenchloridlösung nach mehreren Methoden, sowohl gravimetrisch, als auch titrimetrisch auf den Eisenoxydgehalt prüften, haben die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE:[2] „die Einstellung der $FeCl_3$-Lösung mit Ammoniak" bewerkstelligt und bei der Gehaltsangabe „den nie fehlenden SiO_2-Gehalt des Fe_2O_3 bereits in Abzug gebracht". Hierzu mufs ich bemerken, dafs es bei der Art und Weise, in welcher die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE kritisieren, unbedingt hätte angegeben werden müssen, ob die Herren den Kieselsäuregehalt überhaupt bestimmt haben oder nicht, und wieviel er betragen habe!

6. „Der Titer der $Zr(NO_3)_4$-Lösung wurde ebenfalls durch Fällung mit Ammoniak unter Anwendung eines kleinen Überschusses desselben vorgenommen" schreiben die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE.[3] Was nun die von Herrn G. HÜLLER[4] ausgeführte Zirkonbestimmung anbetrifft, bei welcher er nach der Ansicht der Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE[5] gegen den „eisernen Bestand unserer analytischen Erfahrungen" angeblich verstofsen haben soll, so scheint er doch, vom analytischen Standpunkte aus betrachtet, wesentlich exakter gearbeitet zu haben, als die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE! Denn obwohl Herr G. HÜLLER in seiner Arbeit ausdrücklich erwähnte, dafs unter seinen Versuchsbedingungen die Fällung des Zirkons als Hydroxyd durch Ammoniak erst nach wiederholter Fällung vollständig sei, und obwohl er diese Behauptung durch fünf Analysenresultate belegte, haben die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE es nicht für nötig befunden, sich davon zu überzeugen, ob bei ihrer Arbeitsmethode vollständige Fällung eingetreten ist! Dies mufs um so auffallender erscheinen, als die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE weiterhin sagen:[6]

---

[1] l. c. S. 95.
[2] l. c. S. 395.
[3] l. c. S. 395.
[4] l. c. S. 93.
[5] l. c. S. 401.
[6] l. c. S. 401.

„Wie wir durch spezielle Versuche festgestellt haben, verhält sich Zirkonerde bei der Fällung durch NH_3 analog wie Tonerde, nur scheint“ — ?? — „auch ein gröfserer Überschufs von NH_3 in viel geringerem Grade lösend einzuwirken.“ Bei der Art der Kritik, die sich die Herren Karl Daniel und Hans Leberle erlauben, wäre eine kurze Beschreibung dieser „speziellen Versuche“ unter Erbringung von Zahlenbelegen über die „scheinbar geringere Löslichkeit“ recht wohl am Platze gewesen!

7. Die Herren Karl Daniel und Hans Leberle schreiben weiter:[1] „Sehr vermissen wir in der Gutbier-Hüllerschen Darstellung Angaben über die Behandlung der pyrophorischen Reduktionsprodukte; unter den von ihnen untersuchten Gemischen befinden sich solche, bei denen jene Schwierigkeiten, deren Behebung uns nicht wenig Zeit und Mühe verursachte, und die die Fortführung der Arbeit zeitweise geradezu in Frage stellten, auftreten mufsten.“

Ich mufs offen gestehen, dafs jene Schwierigkeiten, die den Herren Karl Daniel und Hans Leberle entgegengetreten sind, bei uns weder auftraten, noch gar jemals die Fortführung der Arbeit in Frage stellen konnten, denn bei der von uns angewendeten höheren Temperatur[2] waren unsere Reduktionsprodukte nicht mehr pyrophorisch.[3] Zur Wägung des Schiffchens mit und ohne Inhalt, sowie vor und nach der Reduktion, benutzten wir die zu ähnlichen Arbeiten überall im Gebrauche befindlichen, altbekannten Wägegläschen, welche von den Herren Karl Daniel und Hans Leberle von neuem beschrieben worden sind.[4]

8. Der Vorschlag der Herren Karl Daniel und Hans Leberle,[5] das Schiffchen nach der Reduktion „eventuell nach dem völligen Erkalten“ aus dem Rohre herauszunehmen, stimmt mit unseren Erfahrungen absolut nicht überein und ist daher von uns ebenfalls nicht berücksichtigt worden! Wir haben im Gegenteile stets, wie es ja bei Analysen dieser Art selbstverständlich ist, das Rohr erst vollständig erkalten lassen, ehe wir unter fortgesetzten Durch-

---

[1] l. c. S. 401.

[2] Wir schrieben ja ausdrücklich l. c. S. 94. „. . . wobei die Temperatur zum Schlusse bis zur Rotglut gesteigert wurde.“!

[3] Über die Behandlung des pyrophorischen Eisens vergl. die gebräuchlichen Lehrbücher; z. B. V. v. Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie. XI. Auflage, 1902, S. 479!

[4] l. c. S. 396.

[5] l. c. S. 396.

leiten eines lebhaften Wasserstoffstromes das Schiffchen in das Wägeröhrchen überführten! Ebensowenig haben wir unsere analytische Wage nicht einmal ausnahmsweise, wie dies die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE[1] getan haben — ! —, in dem Arbeitsraum untergebracht, da ein solches Verfahren mit unseren Anschauungen absolut unvereinbar ist; dagegen haben wir uns eines vorzüglichen Exsikkators bedient und unsere Wägeröhrchen jedesmal nach gleich kurzer Zeit — 5—10 Minuten — im Wägezimmer gewogen, was wir um so eher tun konnten, als in unserem Laboratorium Temperaturschwankungen zwischen den einzelnen Räumen so gut wie gar nicht bestehen, und wir aufserdem, wie bereits erwähnt, das Schiffchen erst nach dem völligen Erkalten in das Wägeröhrchen einführten, welch letzteres bei dieser Manipulation durch eine zu diesem Zwecke konstruierte Zange aus Aluminiumdraht gehalten wurde!

9. Zur Erklärung der angeblich unvollständigen Reduktion des Eisenoxyds bei gleichzeitiger Gegenwart von Zirkondioxyd stellen die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE zwei Vermutungen auf:

Die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE sagen:[2] „Es kann sich zunächst nur um einen mechanischen Schutz der Fe_2O_3-Partikelchen gegen die Einwirkung des Reduktionsgases durch Umhüllung mit ZrO_2-Teilchen handeln, wofür besonders die Tatsache der Verringerung der Fehler mit abnehmenden Zirkongehalt spricht.“ Ich mufs zugeben, dafs man eine solche Umhüllung der Eisenoxydpartikelchen mit Zirkondioxydteilchen auch bestens erhält, wenn man, dem Vorschlage der Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE[3] folgend, das zerriebene Oxydgemisch vor der Reduktion im Thermostaten direkt auf 120° erhitzt! Die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE[4] haben es ja selbst von neuem bewiesen, dafs Eisenoxyd relativ weniger Feuchtigkeit aufnimmt, als Zirkondioxyd, und so mufs es wohl auch klar sein, dafs — vorausgesetzt, dafs das Oxydgemisch überhaupt sorgfältig zerrieben war! — das feuchte Zirkondioxyd das minder feuchte Eisenoxyd bei dem Erhitzen bei 120° fest entschliefst und so der Reduktion entzieht. Nach unseren Erfahrungen darf das im Schiffchen befindliche Oxydgemisch nach

---

[1] l. c. S. 396.
[2] l. c. S. 398.
[3] l. c. S. 399.
[4] l. c. S. 400.

und nach bis höchstens auf 105° erhitzt werden, ohne dafs die Verteilung des Gemisches eine Änderung erleidet!

Die zweite Vermutung,[1] dafs „die Bildung eines Eisenzirkonats zu erwägen“ sei, scheint ja den Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE selbst nicht ganz plausibel zu sein und braucht deshalb nicht beleuchtet zu werden.

10. Es mufs nun im höchsten Grade befremdend erscheinen, dafs die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE auf den einzigen Mangel der RIVOTschen Methode überhaupt nicht gestofsen sind, welcher sich bei minder geübten Analytikern besonders deutlich in den Resultaten bemerkbar macht, und auf welchen man ganz unwillkürlich sofort nach einigen mifslungenen Analysen aufmerksam wird![2]

Dieser Mangel — wenn man es überhaupt so nennen darf — beruht darauf, dafs von dem Analytiker eine besonders grofse Sorgfalt bei dem Zerreiben des Oxydgemisches verlangt wird! Es ist klar, dafs man nur durch ein ganz besonders sorgfältiges und vollständiges Zerreiben das Oxydgemisch für eine erfolgreiche Reduktion so vorbereiten kann, dafs eine Umhüllung einzelner Eisenoxydpartikelchen durch Zirkondioxydteilchen nicht mehr stattfindet, und dafs man das Zerreiben des Oxydgemisches in der Art und Weise vornehmen mufs, wie man z. B. das Material für eine Mineralanalyse vorbereitet. Ein solch möglichst feines Zerreiben des Oxydgemisches nimmt unter normalen Umständen nicht mehr Zeit als 6—10 Minuten in Anspruch und ist auch, da nach unseren Erfahrungen die Gewichtszunahme von 0.5 g des Oxydgemisches hierbei kaum 3 mg beträgt, mit gröfster Leichtigkeit auszuführen.

Dafs uns diese Fehlerquelle sofort aufgefallen ist, geht aus unseren kurzen Ausführungen klar hervor: „. . . . wurden die Oxyde in einer Achatschale möglichst fein zerrieben . . . .“[3] Dafs aber andererseits die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE diese Fehlerquelle, von deren Vermeidung die ganze Analyse abhängt, nicht entdeckt haben, ist für jeden Leser ihrer Abhandlung klar; denn, wenn es wirklich der Fall gewesen wäre, hätten die

---

[1] l. c. S. 398.

[2] In der Tat sind auch hieran eine Anzahl von Analysen des Herrn G. HÜLLER gescheitert, welche aber anzugeben ich nicht für nötig hielt, da ich wohl voraussetzen durfte, dafs Jeder, der sich mit dieser altbekannten Methode beschäftigt, durch Mifserfolge auf diese Fehlerquelle aufmerksam werden würde!

[3] l. c. S. 94.

Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE bei der Art ihrer Kritik gerade diese Manipulation sicher hervorheben müssen!

Somit fallen denn die sämtlichen Angriffe, welche sich die Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE uns gegenüber erlaubt haben, nur auf die genannten Herren selbst zurück!

Zur Kontrolle der in Frage stehenden Methode und zum Beweise, dafs dieselbe ohne Schwierigkeit ausführbar ist, habe ich Herrn C. TRENKNER gebeten, eine kurze erneute Untersuchung anzustellen, bei welcher ich ihm behilflich war und bei der wir einen Analysengang benutzt haben, der sich, wie ich ausdrücklich bemerke, vollkommen mit der von Herrn G. HÜLLER in seinen Laboratoriumsnotizen vorgeschlagenen Ausführung deckt, mit der Ausnahme, dafs wir, dem „eisernen Bestandteile der analytischen Erfahrungen der Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE" folgend, diesmal den zur Fällung verwandten Überschufs an Ammoniak nicht abdampften, und dafs wir das zerriebene Oxydgemisch diesmal nicht im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz trockneten, sondern es nach und nach langsam auf 105° so oft erhitzten, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Es wurde folgendermafsen verfahren:

Eine genau abgewogene Menge des Zirkonnitrats — diese Substanz war, wie früher,[1] erst ihrerseits im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet — wurde in der schon früher[2] beschriebenen Art und Weise in verdünnter Salzsäure gelöst und hierauf mit der in jedem Falle gleich genau abpipettierten[3] Eisenchloridlösung versetzt, worauf die Elemente in der Hitze durch Ammoniak als Hydroxyde ausgefällt wurden. Der nach den Regeln der analytischen Chemie ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde in einem vorher bis zur Gewichtskonstanz geglühten Por-

---

[1] l. c. S. 93.

[2] l. c. S. 93. 94.

[3] Es mufs allerdings einmal festgestellt werden, ob man nicht bei Ausführung derartiger Analysen durch Anwendung von genau geaichten Pipetten — z. B. solcher, die mit zwei Marken versehen sind, — dieselbe „ideale Genauigkeit in der Entnahme der Proben" erreicht, wie sie von den Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE durch Wägung der Volumina angestrebt wurde!

zellantiegel zuerst über einem Mikrobrenner, dann über einem grofsen Teclubrenner,[1] weiter über dem Gebläse und zum Schlusse abermals über einem Bunsenbrenner bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Filtrat und Waschwasser wurden für sich auf gleiche Weise behandelt, denn nur so kann man sich von einer vollständigen Ausfällung überzeugen!

Inzwischen war das altbekannte Wägeröhrchen mit einem Porzellanschiffchen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden; nachdem das Gewicht des Oxydgemisches — man erhält hierbei stets, mit den bei Analysen dieser Art unvermeidlichen geringen Abweichungen, selbst bei Gemischen mit höchstem Zirkongehalte, das für die Summe der Oxyde berechnete Gewicht! — festgestellt worden war, wurde das gesamte Oxydgemisch in einer Achatschale mit gröfster Sorgfalt so fein, als nur irgend angängig zerrieben.

Nachdem dies in bestmöglicher Weise geschehen war, wurde das Oxydgemisch so weit als möglich in das Schiffchen gebracht, worauf letzteres mitsamt dem Wägeröhrchen nach und nach abermals so lange auf 105° erhitzt wurde, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Die Reduktion wurde in der altbekannten Weise mittels reinen[2] Wasserstoffgases vorgenommen, wobei das Rohr langsam angeheizt und zum Schlusse bis zur lebhaften Rotglut erhitzt wurde. Nach Beendigung der Reduktion liefs man im Wasserstoffstrome vollständig erkalten, führte dann das mit der Zange gehaltene Wägegläschen dicht an das Reduktionsrohr hinan[3] und holte, während ein lebhafter Wasserstoffstrom die Röhre und somit auch das Wägeröhrchen durchstrich, das Schiffchen mit dem bekannten Haken in das Wägeröhrchen über. Das Wägegläschen wurde hierauf verschlossen, in dem Exsikkator auf dem zu ähnlichen Zwecken bekannten Gestell niedergelegt und im Wägezimmer gewogen. Dafs der Prozefs so lange wiederholt wurde, bis Gewichtskonstanz erreicht war, braucht wohl nicht erwähnt zu werden!

---

[1] Ich habe mich davon überzeugt, dafs ein derartiger Brenner der bei uns allenthalben im Gebrauche ist, das Gebläse vollkommen ersetzt.

[2] Vergl. A. Gutbier, *Lieb. Ann.* **320**, 52 ff.

[3] Wie wir uns überzeugt haben, kann man — ein wenig Geschicklichkeit vorausgesetzt — auch so verfahren, dafs man das Rohr so weit wählt, dafs das Wägegläschen zu $^1/_3$ hineingeschoben werden kann, um so das Schiffchen in das Wägeröhrchen überzuführen.

Die von uns neuerdings ausgeführten Analysen wurden wiederum mit empirischen Eisenchloridlösungen bewerkstelligt, deren Kieselsäuregehalt, wie üblich, festgestellt wurde, und über deren Gehalt an Eisenoxyd wir uns wiederum sowohl auf gravimetrischem, als auch auf titrimetrischem Wege orientierten. Wir fanden so im Mittel:

1. Lösung A: 10 ccm enthielten: 0.5242 g Fe_2O_3
2. „ B: 10 „ „ 0.3295 g Fe_2O_3.

Auch das von uns verwandte Zirkonnitrat wurde neu auf seinen Gehalt geprüft, wobei konstatiert wurde, dafs

0.5976 g des Produktes 0.2860 g ZrO_2 = 35.38 % Zr

enthielten.[1]

Die nun nach der obigen Vorschrift ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

1. Angewandt: 0.2550 g Zirkonnitrat = 0.1222 g ZrO_2 und 10 ccm Eisenchloridlösung A = 0.5242 g Fe_2O_3.[2]

Gefunden: 0.1561 g O = 0.5203 g Fe_2O_3 = 99.22 % Fe_2O_3.

Differenz = −0.78 %.

2. Angewandt: 0.5130 g Zirkonnitrat = 0.2455 g ZrO_2 und 10 ccm der Eisenchloridlösung A = 0.5242 g Fe_2O_3.[3]

Gefunden: 0.1569 g O = 0.5222 g Fe_2O_3 = 99.61 % Fe_2O_3.

Differenz = −0.39 %.

Diese beiden Analysen haben uns über die Brauchbarkeit der Methode vollkommen beruhigt, und es ist für uns klar, dafs Herr G. Hüller seine Resultate auf vollkommen normalem Wege erhalten

---

[1] Aus dieser von Herrn C. Trenkner ausgeführten Bestimmung, bei welcher das Ammoniak nicht weggekocht wurde, geht hervor, dafs die von Herrn G. Hüller ausgeführten Analysen, als deren Resultat sich im Mittel 35.27 % Zr ergaben, in der Tat vollkommen einwandfrei waren!

[2] Analyse ausgeführt von C. Trenkner; Schlufsresultat gewogen von A. Gutbier.

[3] Analyse ausgeführt von A. Gutbier; Schlufsresultat gewogen von C. Trenkner.

hat, da er sich längere Zeit mit Analysen nach dieser Methode beschäftigt hat! Dafs solche Fehler, wie sie von den Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE angeführt werden, selbst bei Gemischen mit erheblich viel gröfserem Zirkongehalt als 1 äqu. Zr : 1 äqu. Fe bei einigermafsen sorgfältiger Arbeit überhaupt nicht erhalten werden, geht aus folgender Analyse hervor:

3. Angewandt: 1.5517 g Zirkonnitrat = 0.7426 g ZrO_2 und 10 ccm der Eisenchloridlösung B = 0.3295 g Fe_2O_3.[1]

Gefunden: 0.0972 g O = 0.3235 g Fe_2O_3 = 98.19 % Fe_2O_3.

Differenz = −1.81 %.

Zum Schlusse haben wir auch noch eine Analyse ausgeführt, aus der klar hervorgeht, dafs man 1. das Rohr unbedingt bis zur Rotglut erhitzen mufs und dafs 2. das Rohr vor der Entnahme des Schiffchens erst völlig erkalten mufs, dafs man also zwei Fehler zu vermeiden hat, von denen der erste den Herren KARL DANIEL und HANS LEBERLE vollkommen unbekannt war, während der zweite von ihnen empfohlen wird!

Bei dieser Analyse wurde das Rohr nicht bis zur Rotglut erhitzt und das Schiffchen wurde noch vor dem völligen Erkalten herausgenommen; hierbei wurde deutlich ein Wiedererglimmen des Reduktionsproduktes bemerkt und folgendes Resultat gewonnen:

4. Angewandt: 0.3152 g Zirkonnitrat = 0.1508 g ZrO_2 und 10 ccm der Eisenchloridlösung A = 0.5242 g Fe_2O_3.[2]

Gefunden: 0.1544 g O = 0.5139 g Fe_2O_3 = 98.04 % Fe_2O_3.

Differenz = −1.96 %.

Durch die obigen Darlegungen und durch die soeben mitgeteilten Analysen sind nicht allein die Angriffe der Herren KARL DANIEL und HANR LEBERLE gegen Herrn G. HÜLLER und mich erledigt, sondern es dürfte damit wohl auch ihre kühne Behauptung: „RIVOTS Eisenbestimmung

[1] Analyse ausgeführt von A. GUTBIER; Schlufsresultat gewogen von C. TRENKNER. Das Zerreiben des Oxydgemisches bereitete grofse Schwierigkeiten und konnte, wie aus dem Resultat ersichtlich ist, nicht vollständig durchgeführt werden!

[2] Analyse ausgeführt von C. TRENKNER und A. GUTBIER.

neben Tonerde u. s. w. gehört dagegen zu jenen ausnahmslos minderwertigen Methoden . . . .“ genügend charakterisiert sein!

Ich kann daher das Vorgehen der Herren Karl Daniel und Hans Leberle ruhig dem Urteile der Herren Fachgenossen überlassen!

Herrn C. Trenkner spreche ich auch noch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für seine ausgezeichnete Unterstützung aus.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Juni 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1903.

Das Atomgewicht des Fluors.

Von

JULIUS MEYER.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Atomgewichte des Chlors, des Broms und des Jods sind durch hervorragend sorgfältige und mustergültige Untersuchungen mit grofser Genauigkeit bestimmt worden. Bei dem vierten Elemente dieser Gruppe hingegen, bei dem Fluor, ist diese Konstante noch heute mit einer ziemlichen Unsicherheit behaftet. Diese Tatsache ist um so merkwürdiger, als das Atomgewicht des Fluors bei der Bestimmung des Äquivalentwertes anderer Elemente als Grundlage gedient hat, wie dies z. B. beim Niob, Tantal, Silicium und Zirkonium geschehen ist. Die Fehler einer Atomgewichtsbestimmung übertragen sich natürlich von einem Element auf das andere, und zwar meistens in einem progressiven Mafsstabe, so dafs die aus einander hervorgehenden Bestimmungen immer unsicherer werden.

Obwohl das Fluor erst im Jahre 1886 von MOISSAN isoliert worden ist, haben an seiner elementaren Natur kaum Zweifel geherrscht, seitdem Chlor und Jod als Elemente und die Wasserstoffverbindungen der ganzen Gruppe von GAY-LUSSAC, THÉNARD, AMPÈRE, DAVY u. s. w. als eng zusammengehörig erkannt worden sind. Demgemäfs reichen auch die mehr oder weniger erfolgreichen Versuche, das Äquivalentgewicht des Fluors zu bestimmen, schon weit zurück. Die ältesten Untersuchungen, welche die quantitative Zusammensetzung des Flufsspats betreffen, übergehe ich, da sie infolge ihrer Ungenauigkeit hier nicht in Betracht kommen und auch schon von CHRISTENSEN (1) kritisch bearbeitet sind.

Ich gebe im folgenden eine chronologische Zusammenstellung der Werte, welche in Betracht kommen, und eine Zusammenstellung

der Reaktionen, welche zur Erreichung dieses Zieles ausgeführt worden sind.

1.	Davy (2) 1812	$CaFl_2 \longrightarrow CaSO_4$	19.06
2.	Berzelius (3) 1823	$AgFl \longrightarrow AgCl$	19.44
3.		$BaFl_2 \longrightarrow BaSO_4$	19.22
4.		$CaFl_2 \longrightarrow CaSO_4$	19.168
			19.165
			18.87
5.	Louyet (4) 1846	$CaFl_2 \longrightarrow CaSO_4$	19.20
6.		$NaFl \longrightarrow Na_2SO_4$	19.136
7.		$CaFl_2 \longrightarrow CaSO_4$	19.028
			19.056
8.		$BaFl_2 \longrightarrow BaSO_4$	19.024
9.		$PbFl_2 \longrightarrow PbSO_4$	19.136
10.	Dumas (5) 1859	$CaFl_2 \longrightarrow CaSO_4$	18.976
11.		$NaFl \longrightarrow Na_2SO_4$	19.04
			19.09
12.		$KFl \longrightarrow K_2SO_4$	18.96
			19.05
13.	de Luca (6) 1869	$CaFl_2 \longrightarrow CaSO_4$	18.83
			18.98
			19.00
			19.04
14.	Fremy (7) 1856	$KFl \longrightarrow K_2SO_4$	18.68—20.03
		$AgFl \longrightarrow AgCl$	17.92—20.33
15.	Moissan (8)	$CaFl_2 \longrightarrow CaSO_4$	19.02—19.08
16.		$NaFl \longrightarrow Na_2SO_4$	19.05—19.08
17.		$BaFl_2 \longrightarrow BaSO_4$	19.05—19.09
18.	Christensen (1)	$MnFl_3 \longrightarrow MnFl_2$	18.99

Bei den Versuchen 1, 4, 5, 7, 10, 13, 15 ist eine gewogene Menge möglichst reinen Flufsspats durch Erhitzen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt worden. Trotz derselben Methode weisen aber die Resultate nicht unbeträchtliche Differenzen auf, und diese sind wohl darauf zurückzuführen, dafs einerseits die völlige Umsetzung nur äufserst schwierig erreicht werden kann, andererseits aber auch infolge der heftigen Reaktion, besonders bei künstlich hergestelltem Flufsspat, kleine Verluste eintreten können. Eine andere Fehlerquelle, welche bisher meistens nur ungenügende Beachtung gefunden hat, liegt in der Unreinheit des natürlichen Flufsspats, welcher sogar freies Fluor (9) enthalten kann.

Eine ähnliche unvollkommene Umsetzung wie bei Calciumfluorid tritt nach Louyet (4) auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Baryumfluorid ein, und dies geht auch aus der Verschiedenheit

der Resultate der Versuche 3, 8, 17 deutlich hervor. Sehen wir von den aufserordentlich abweichenden Versuchen 2 und 14 ab, so ergibt sich aus den übrigen, dafs das Atomgewicht des Fluors dicht bei 19 liegen mufs.

Die Untersuchungen 1—14 sind schon von CHRISTENSEN (1) kritisch behandelt worden, wobei er zugleich darlegt, aus welchen Gründen er die Versuche wieder aufnimmt. Ich beschränke mich daher nur auf eine Besprechung der Abhandlungen von MOISSAN (8) und von CHRISTENSEN. (1) Die MOISSANschen Werte stimmen befriedigend miteinander überein. Sie verdienen wohl daher grofses Zutrauen. Leider gibt MOISSAN jedoch keine Einzelheiten über die Ausführung der Versuche u. s. w. an, so dafs ich nur noch die CHRISTENSENsche Arbeit erörtern will, nach der das Atomgewicht des Fluors etwas geringer als 19 sein soll.

CHRISTENSEN hatte festgestellt, dafs das Ammoniummanganidfluorid aus einer salzsauren Kaliumjodidlösung Jod frei macht und zwar nach der Gleichung:

$$(NH_4)_2MnFl_5 + HJ = 2NH_4Fl + MnFl_2 + HFl + J.$$

Das auf diese Weise freigewordene Jod wurde dann gegen Natriumthiosulfat titriert. Wie man sieht, ist die Methode eine durchaus nicht einfache und widerspricht somit einer Forderung, auf welche bei den heutigen Atomgewichtsbestimmungen sehr viel Gewicht gelegt wird. Die Resultate der vier endgültigen Versuche stimmen gut überein. Allein darin liegt noch keine Gewähr für ihre absolute Richtigkeit, da der (oder die) Methodenfehler unter gleichen Bedingungen in gleicher Stärke auftreten werden.

Obwohl CHRISTENSEN kein exaktes Kriterium für die absolute Reinheit des Manganidammoniumfluorids hat, denn er gibt z. B. an, dafs sich unter gewissen Bedingungen ein Streben geltend macht, ein anderes Doppelsalz, $(NH_4)_3MnFl_6$, zu bilden, so will ich dennoch hier die Reinheit des verwendeten Salzes als Tatsache hinnehmen. Das Doppelsalz $(NH_4)_2MnFl_5$ wird nun mit Jodkalium und Salzsäure zusammengebracht. Die auf diese Weise entstandene Jodwasserstoffsäure setzt sich nun aber nicht allein mit dem Manganidammoniumfluorid um, sondern zerfällt auch als exotherme Verbindung freiwillig unter dem Einflusse des Lichtes und des Luftsauerstoffs, d. h. es wird leicht etwas Jod und dementsprechend auch etwas Fluor zuviel gefunden. Es ist ferner zu beachten, dafs die Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat nicht ganz einwandsfrei (10)

und vor allem bei Gegenwart von Salzsäure kaum zu Atomgewichtsbestimmungen geeignet ist.

Neben diesen Methodenfehlern fallen noch andere, allerdings minder schwere, bei der Berechnung ins Gewicht, die darin begründet sind, dafs das Atomgewicht des Fluors aus nur vier endgültigen Versuchen unter Zugrundelegung der mehr oder minder ungenauen Werte von Mangan, Stickstoff und Jod berechnet wird. Die Zahl der Elemente, auf welche die Atomgewichte der übrigen zurückgeführt werden können, ist aufserordentlich gering, und Mangan und Stickstoff gehören sicherlich nicht dazu. Bezüglich des Jods weicht die letzte Bestimmung Ladenburgs (11) von dem Stasschen Werte um 0.11 ab, so dafs also auch bei diesem Elemente wieder eine kleine Unsicherheit zu herrschen scheint.

Es lagen also genug Gründe vor, welche es angezeigt sein liefsen, eine Revision des Atomgewichtes des Fluors vorzunehmen. Die zu lösende Aufgabe hatte also nach dem im Vorhergehenden Gesagten zwei Teile. Es mufste erstens eine leicht realisierbare chemische Beziehung zwischen dem Fluor und einem Elemente aufgefunden werden, dessen Atomgewicht möglichst genau bekannt war. Zweitens mufste der chemische Prozefs so einfach wie möglich gestaltet werden. Demnach sollten Operationen wie Filtrieren, Fällen in Lösungen, Titrieren u. s. w. nach Möglichkeit vermieden werden. Diesen Forderungen entspricht nun, wie aus dieser ganzen Untersuchung hervorgeht, die Reaktion:

$$CaO + 2HFl = CaFl_2 + H_2O.$$

Bei der Berechnung ist das Atomgewicht des Sauerstoffs als Einheit gegeben, während dasjenige des Calciums durch zwei neuere, vorzüglich übereinstimmende Untersuchungen (12) festgelegt worden ist. Zu Gunsten der Reaktion läfst sich ferner noch anführen, dafs ein kleiner Fehler in der Atomgewichtsbestimmung des Calciums sich nur in noch kleinerem Mafsstabe auf die Konstante des Fluors überträgt. Es kam nun darauf an, die betrachtete Reaktion zu verwirklichen. Um reines wasser- und kohlensäurefreies Calciumoxyd herzustellen, bot die Untersuchung von W. Hinrichsen (12) eine Handhabe. Künstlich dargestelltes reines Calciumcarbonat wurde in einem besonders konstruierten Platintiegel unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmafsregeln erhitzt und so in Calciumoxyd übergeführt, welches gewogen und dann durch Abrauchen mit reiner Flufssäure in Calciumfluorid verwandelt wurde.

Nach Überwindung einiger experimenteller Schwierigkeiten verlief die Reaktion ganz glatt und in sicherer, zufriedenstellender Weise.

Herstellung reinen Materials.

Ich ging von einer gröfseren Quantität (1.5 kg) reinen Calciumnitrats (KAHLBAUM) aus, löste sie in ca. 2 l Wasser und fällte aus der fast zum Sieden erhitzten Lösung das etwa vorhandene Baryum und Strontium durch einige Tropfen Schwefelsäure aus. Denn da Baryum- und Strontiumsulfat schwerer löslich sind wie Calciumsulfat, so müssen auch an erster Stelle diese Salze ausfallen. Nach mehrtägigem Stehen wurde dekantiert und filtriert. Dann wurde die Lösung in Platinschalen bis zur Krystallisation eingedampft und fünfmal aus wenig Wasser umkrystallisiert. Nach den Untersuchungen von TH. W. RICHARDS ist es nämlich möglich, auf diese Weise reines Nitrat zu erhalten. Dann wurde das trockene salpetersaure Calcium mit Ätheralkohol extrahiert, wobei jedoch kein Rückstand, d. h. $Ba(NO_3)_2$ oder $Sr(NO_3)_2$, blieb. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Calciumnitrat, ca. 180 g, in 500 ccm Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und mit einem Überschufs von Ammoniumkarbonat längere Zeit digeriert, um etwa vorhandenes Magnesium in Lösung zu bringen. Das verwendete Ammoniumkarbonat war zur Reinigung mehrere Male sublimiert worden und hinterliefs keinen Rückstand. Nach mehrstündigem Digerieren mit öfters erneuertem Wasser wurde das Calciumkarbonat abgesogen, ausgewaschen und im Trockenschranke getrocknet.(13) Das verwendete Wasser war natürlich ebenfalls gereinigt, und die gesamten Prozesse wurden, wenn irgend möglich, in Platingefäfsen vorgenommen. Bei einer Analyse von ca. 10 g des so erhaltenen Calciumkarbonats liefs sich weder Eisen, noch Kieselsäure oder Strontium, Baryum und Magnesium nachweisen. — Eine quantitative Überführung des Calciumkarbonats in das Fluorid ist nicht angängig, da die Reaktion eine aufserordentlich heftige ist, so dafs Verluste nicht vermieden werden können. Ich führte es daher zuerst in das Oxyd über. Zu diesem Zwecke wurden 10—12 g Calciumkarbonat in einen Platintiegel gefüllt, der durch einen aufgeschliffenen Deckel dicht verschlossen werden konnte. Dieser Deckel war mit zwei Röhren versehen, um reine Luft hindurchleiten zu können. Während des Erkaltens, Wiegens u. s. w. des Tiegels wurden die Mündungen der Röhren durch eingeschliffene Platin-

stöpsel verschlossen, so dafs der Inhalt des Tiegels gegen das Eindringen von Wasser, Kohlensäure u. s. w. gesichert war. Ferner war der Apparat mit drei Platinösen versehen, um ihn an Platindrähten aufhängen zu können.

Der Platintiegel mufste nun mit dem Calciumkarbonat auf 1000—1100° erhitzt werden, um auch jede Spur Kohlendioxyd und Wasser auszutreiben.(14) Denn obwohl die Dissoziationsspannung des kohlensauren Kalkes nach Le Chatelier(15) bei 812° schon 753 mm ist, so war eine höhere Temperatur doch angebracht, um den Vorgang einmal zu beschleunigen und dann, um eingeschlossenes

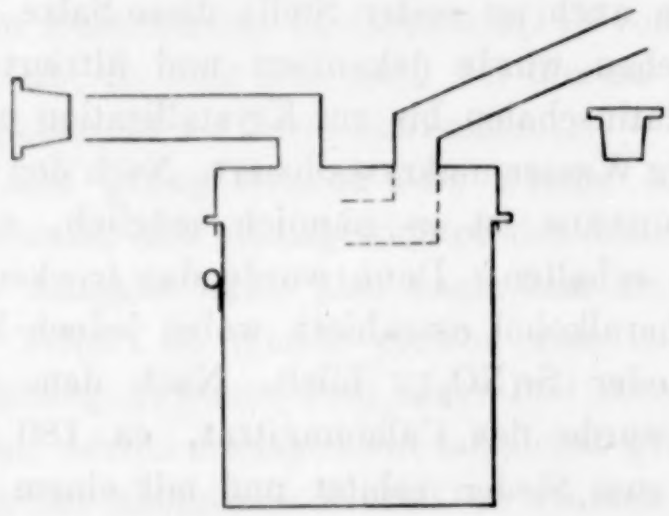


Fig. 1.

Wasser, absorbiertes Kohlendioxyd und möglicherweise noch vorhandenes Ammoniumkarbonat und -nitrat gänzlich zu beseitigen. Um das ausgetriebene Kohlendioxyd und das abgegebene Wasser ganz zu entfernen, wurde während des Erhitzens an die eine Röhre des Platintiegels eine längere Platinröhre angesetzt und so ein Luftstrom hindurchgeleitet, welcher zuerst durch eine Waschflasche mit starker Kalilauge gegangen war, dann eine solche mit konzentrierter Schwefelsäure passiert hatte und zuletzt über eine längere Schicht Phosphorpentoxyd gestrichen war.

Besondere Aufmerksamkeit erforderte das Erhitzen des Tiegels. Die Gebläseflamme erwies sich zur Erzielung der erforderlichen Temperatur als unbrauchbar, da jede Spur Kohlensäure und Wasser sorgfältig ferngehalten werden mufste. Der elektrische Ofen konnte nach einer Angabe von Th. W. Richards(16) nur mit Mifstrauen betrachtet werden. Eine kleine Untersuchung zeigte jedoch, dafs gerade der elektrische Ofen, und zwar der Holbornofen der Firma W. C. Heräus, in unübertrefflicher Weise für meine Zwecke geeignet war. Th. W. Richards hatte gefunden, dafs ein Platintiegel

bei einstündigem Erhitzen in einem elektrischen Ofen sein Gewicht um 0.2 mg vermehrt hatte, und er war zu dem Schlusse gekommen, dafs diese Gewichtszunahme zurückzuführen sei auf eine Verdampfung der Platinspirale, welche die Erhitzung bewirkt hatte, und darauffolgende Kondensation der Platindämpfe auf dem Platintiegel. Ein derartiger Vorgang ist nun bei dem Holbornofen von Heräus so gut wie ausgeschlossen. Hier wird nämlich die Erhitzung nicht durch einen dünnen Draht, sondern durch ein breites Platinband bewirkt, dessen Temperatur also wohl weniger hoch ist. Ferner befindet sich zwischen der Heizspirale und dem zu erhitzenden Platintiegel die Wand einer starken Tonzelle, welche die Diffusion etwa entstehender Platindämpfe sicher verhindert. Zur Kontrolle wurden mehrere Versuche angestellt. Der Platintiegel wurde mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, gereinigt und getrocknet. Dann wurde er, um eine Berührung mit der Tonzelle zu vermeiden, in den elektrischen Ofen hineingehängt, 30 Minuten lang bei 1100 bis 1200° geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Darauf wurde er wiederum in den Ofen hineingehängt und 1 Stunde lang erhitzt. Eine Gewichtszunahme war nicht mit Sicherheit zu konstatieren. Nach nochmaligem einstündigen Erhitzen betrug die Gewichtszunahme schätzungsweise 0.05 mg, konnte aber nach abermaligem längeren Glühen nicht mehr festgestellt werden.

Es ergab sich also auf jeden Fall, dafs das Gewicht des Platintiegels nach dreistündigem Erhitzen auf Weifsglut nicht zugenommen hatte. Demnach war der elektrische Ofen zur Ausführung meiner Versuche geeignet.

Nun wurde der mit Calciumkarbonat gefüllte Platintiegel durch einen flachen Platindeckel geschlossen und in den Ofen gehängt. Nach oben war der Heizraum durch eine Asbestplatte verschlossen. Nachdem der Ofen mit Hilfe eines Lampenwiderstandes langsam angewärmt war, wurde die Temperatur gesteigert und ca. 15 Minuten lang bis zur Weifsglut erhitzt. Hierbei verliert der kohlensaure Kalk den gröfsten Teil der Kohlensäure und sintert zu einem festen Klumpen zusammen, welcher nach dem Abkühlen im Tiegel zu Pulver zerdrückt wurde. Die Farbe war stets eine schneeweifse. Nun wurde der eingeschliffene Deckel mit den Röhren aufgesetzt, wiederum bis zur Weifsglut erhitzt und während der ganzen Operation trockene, kohlensäurefreie Luft durchgeleitet. Das Glühen wurde natürlich stets bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, die fast immer nach $2^1/_2$—3 Stunden erreicht war.

Es war nun die Möglichkeit vorhanden, dafs sich aus dem Calciumoxyd während des Abkühlens in dem Luftstrome etwas Calciumsuperoxyd gebildet hatte. Um dies zu entscheiden, trug ich ca. 6 g des so gewonnenen Oxyds in kleinen Portionen unter Umrühren in eiskaltes Wasser ein. Darauf wurde langsam verdünnte Schwefelsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion hinzugesetzt und ein Tropfen sehr verdünnter Permanganatlösung zugefügt. Er wurde nicht entfärbt. Demnach war also auch die Bildung von

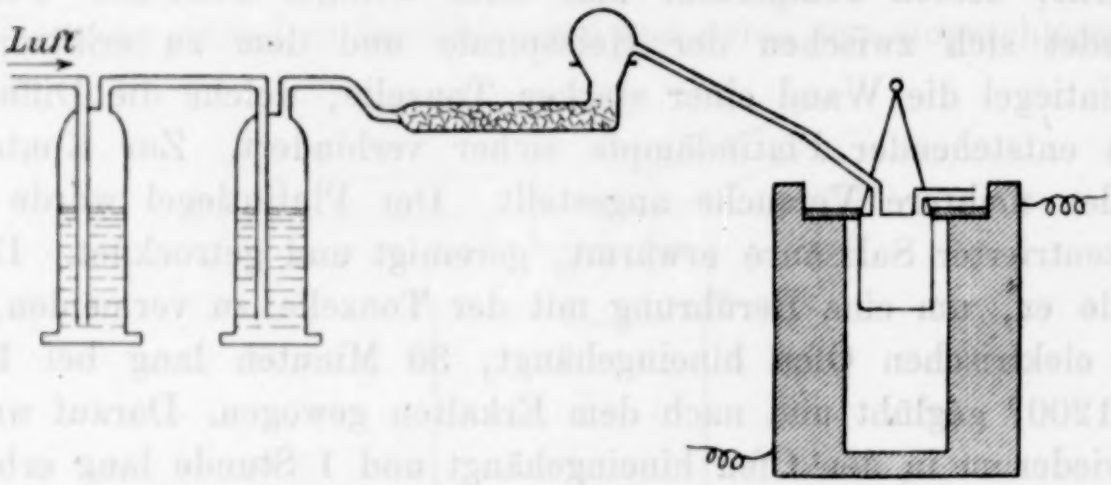


Fig. 2.

Calciumsuperoxyd nicht anzunehmen. Dieser Befund entspricht ja auch der Annahme, dafs ein derartiger Vorgang bei Ausschlufs jeder Spur Wasser, wie es bei dem Versuche angestrebt wurde, nicht stattfindet.

Um den Tiegel nun zu wiegen, wurde der elektrische Strom ausgeschaltet und während des Erkaltens wurden die beiden Röhren des Tiegels durch die Platinstöpsel dicht verschlossen. Dann wurde der ganze Apparat in einen Exsikkator gelegt und 1 Stunde lang in den Wägeraum gestellt. Die von mir benutzte Wage war dieselbe, welche schon von Ladenburg (11) bei der Neubestimmung des Atomgewichtes des Jods benutzt worden ist. Sie war von Bunge in Hamburg bezogen und mit Fernrohrablesung verlesen, so dafs die fünfte Dezimale noch gut geschätzt werden konnte. Der Gewichtssatz war ebenfalls ein Bungescher und von mir selbst kalibriert.

Wie vorzüglich der Platintiegel funktionierte, geht daraus hervor, dafs eine gewogene Portion Calciumoxyd ihr Gewicht während einer notwendigen Unterbrechung von 3 Wochen um nur 1.2 mg vermehrt hatte und nach kurzem Glühen auf genau den alten Wert zurückging.

Nachdem auf diese Weise das Gewicht des reinen Calciumoxyds festgestellt worden war, mufste es in das Fluorid verwandelt werden. Die dazu erforderliche Flufssäure wurde nach einem von Christensen (1) angegebenen Verfahren gereinigt. Gewöhnliche reine Flufssäure, welche allerdings durch organische, aus der Kautschukflasche stammende Substanzen verunreinigt war, wurde mit etwas Kaliumkarbonat versetzt und von dem sich absetzenden Kaliumsiliciumfluorid u. s. w. abgegossen. Dann wurde die Lösung durch Permanganat entfärbt und rektifiziert. Die Destillation wurde aus einer Platinflasche vorgenommen und als Vorlage der schon oben

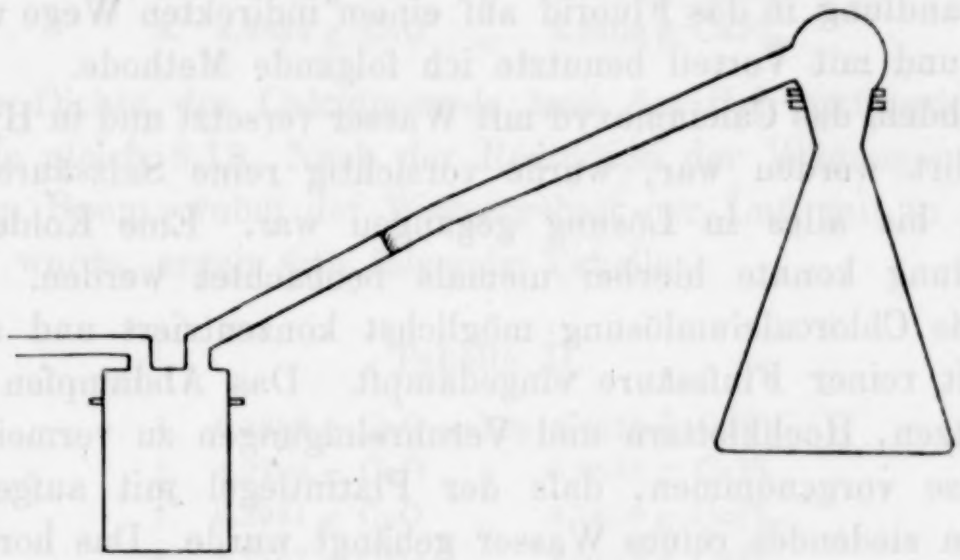


Fig. 3.

beschriebene Platintiegel benutzt, welcher zur Kühlung in kaltes Wasser gehängt wurde. Da die Schliffe alle vorzüglich ineinander pafsten, so entwichen bei der Destillation fast gar keine Dämpfe. Die so gereinigte Flufssäure hinterliefs nach Wiederholung des ganzen Verfahrens beim Verdampfen auf Platin nicht den geringsten Rückstand.

Es zeigte sich nun aber, dafs die Umwandlung des Calciumoxyds in Fluorid durchaus nicht so einfach und mit einigen Schwierigkeiten verbunden war. Die Reaktion mufste unbedingt in dem Platintiegel selbst vorgenommen werden, der nicht so geräumig war, um ein Hinausspritzen oder Schäumen u. s. w. unwirksam zu machen. Beim Versetzen des trockenen Oxyds mit Flufssäure war die Reaktion so heftig, dafs eine nicht unbeträchtliche Masse hinausgeschleudert wurde. Dasselbe fand auch statt, wenn die Säure bei aufgesetztem Deckel durch die schräge Röhre hineingegeben wurde. Das Reaktionsprodukt entfernte sich dann einfach teilweise durch das horizontale Rohr. Ich erhitzte daher den Tiegel mit

dem Calciumoxyd und blies Fluorwasserstoffdämpfe hindurch. Aber auf diese Weise geht die Reaktion nur sehr unvollständig vor sich, wie man leicht an der alkalischen Reaktion erkennen kann, die man beim Verreiben des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält. Ich führte nun das Oxyd vorsichtig in Hydroxyd über, übergofs noch mit Wasser und gab vorsichtig Flufssäure hinzu. Nach dem Verdampfen wurde die Reaktion noch mehrere Male wiederholt, war aber durchaus nicht vollständig, wie wiederum die alkalische Reaktion beim Zerreiben mit Wasser zeigte. Es war also noch immer unverändertes Calciumhydroxyd vorhanden. Es mufste also die Umwandlung in das Fluorid auf einem indirekten Wege versucht werden, und mit Vorteil benutzte ich folgende Methode.

Nachdem das Calciumoxyd mit Wasser versetzt und in Hydroxyd übergeführt worden war, wurde vorsichtig reine Salzsäure hinzugegeben, bis alles in Lösung gegangen war. Eine Kohlensäureentwickelung konnte hierbei niemals beobachtet werden. Darauf wurde die Chlorcalciumlösung möglichst konzentriert und mehrere Male mit reiner Flufssäure eingedampft. Das Abdampfen wurde, um Spritzen, Hochklettern und Verunreinigungen zu vermeiden, in der Weise vorgenommen, dafs der Platintiegel mit aufgesetztem Deckel in siedendes reines Wasser gehängt wurde. Das horizontale Rohr war mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, während vor dem schrägen Rohr eine Chlorcalciumröhre und etwas Watte lag. Das Trocknen dauert allerdings nach dieser Methode mehrere Stunden, geht aber sehr sicher und ruhig vor sich. Eine Belästigung durch Fluorwasserstoffdämpfe trat niemals ein. Nachdem der Inhalt des Tiegels auf diese Weise mehrere Male mit Flufssäure eingedampft worden war, wurde er zum Schlufs eine Stunde lang auf beginnende Rotglut erhitzt, und zwar bis zur Gewichtskonstanz, die fast immer schon durch das erste Glühen erreicht worden war. Nachdem das Calciumfluorid gewogen und auf seine Farbe hin geprüft worden war, die stets rein weifs erschien, wurde es zerdrückt und mit etwas reinem Wasser digeriert. Dann wurde die Lösung gegen sehr empfindliches Lackmuspapier auf seine Reaktion hin geprüft, aber in allen Fällen neutral gefunden, so dafs also weder überschüssige freie Flufssäure, noch unverändertes Calciumoxyd vorhanden war.

Um die gefundenen Werte nun noch zu kontrollieren, versuchte ich, aus dem Calciumfluorid das Sulfat herzustellen. Jedoch verläuft die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure derartig heftig,

dafs stets unvermeidliche Verluste eintreten. Daher gab ich die Kontrollversuche bald auf.

Resultate.

Im folgenden gebe ich die Resultate von fünf einwandsfreien Versuchen:

Tabelle I.

1.	6.1868 g CaO	gaben	8.6194 g	$CaFl_2$.
2.	4.2725 g CaO	„	5.9534 g	$CaFl_2$.
3.	6.2915 g CaO	„	8.7637 g	$CaFl_2$.
4.	5.7753 g CaO	„	8.0466 g	$CaFl_2$.
5.	4.9824 g CaO	„	6.9409 g	$CaFl_2$.

Die Dichte des Calciumoxyds und des Calciumfluorids setzte ich beide gleich 3.15. Nach der Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum, wobei der Wassergehalt der Luft mit in Betracht gezogen wurde, ergab sich folgende Tabelle:

Tabelle II.

1.	6.1883 g CaO	gaben	8.6215 g	$CaFl_2$.
2.	4.2736 g CaO	„	5.9548 g	$CaFl_2$.
3.	6.2931 g CaO	„	8.7658 g	$CaFl_2$.
4.	5.7767 g CaO	„	8.0485 g	$CaFl_2$.
5.	4.9836 g CaO	„	6.9426 g	$CaFl_2$.

Bei der Berechnung der Versuche mufste nun das Atomgewicht des Calciums mit zu Grunde gelegt werden. Ich setze dasselbe gleich 40.136 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0.0033. Dieser Fehler ist von sehr geringem Einflusse auf das Atomgewicht des Fluors.

Tabelle III.

	Gehalt des $CaFl_2$ an Fluor	Atomgew. d. Fluors
1.	48.855	19.036
2.	48.862	19.042
3.	48.845	19.029
4.	48.857	19.038
5.	48.851	19.033

Demnach ist das Atomgewicht des Fluors

$$Fl = 19.036$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0.00149. Der gefundene Wert ist etwas gröfser als der von Christensen (1) gefundene und

eine Kleinigkeit geringer als der Mittelwert der Moissanschen Bestimmungen. (8) F. W. Clarke (17) hat in seiner „recalculation of the atomic weights“ den Wert 19.056 berechnet.

Zum Schluſs ist es mir eine angenehme Pflicht, der Firma W. C. Heräus in Hanau a/M. meinen Dank für ihr bereitwilliges Entgegenkommen abzustatten. Ohne ihr verständnisinniges Eingehen auf meine Absichten, durch das mir die Konstruktion und Benutzung der Platinapparate ermöglicht wurde, hätte ich diese Arbeit wohl kaum in diesem Maſsstabe und mit solchen Resultaten durchführen können.

Literaturübersicht.

1) Christensen, *Journ. prakt. Chem.* [2] **35**, 541.

2) Davy, *Phil. Trans.* **1810**, 231; **1811**, 1; **1814**, 64.

3) Berzelius, *Jahresber.* **6**, 185; *P.A.* **8**, 20; Lehrbuch **3**, 1201; Afh. i. Fys. Kem. **4**, 243; **5**, 447; *Ann. Phys.* **1**, 17.

4) Louyet, *Ann. Chim. Phys.* [3] **25**, 291. 300; *Journ. prakt. Chem.* **47**, 104; *Lieb. Ann.* **70**, 234.

5) Dumas, *Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 169; *Lieb. Ann.* **113**, 28.

6) de Luca, *Compt. rend.* **51**, 299.

7) Fremy, *Ann. Chim. Phys.* [3] **47**, 1.

8) Moissan, *Compt. rend.* **111**, 570.

9) Herrgott, *Bull. l'Acad. Vienne* **10**, 296.
Löw, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 1144.
Moissan, *Compt. rend.* **111**, 669.

10) Pickering, *Journ. Chem. Soc.* **37**, 135.
Finkener, Analyt. Chem., 6. Aufl., S. 620.
Mohr, Titriermethoden, S. 279.
Norton, *Z. anorg. Chem.* **20**, 221.
Th. W. Richards, *Z. anorg. Chem.* **20**, 375.
Topf, Jodometr. Studien; *Zeitschr. analyt. Chem.* **1887**.

11) Ladenburg, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2281.

12) F. W. Hinrichsen, *Zeitschr. phys. Chem.* **39**, 311; **40**, 746.
Th. W. Richards, *Journ. Am. Chem. Soc.* **22**, 72; *Z. anorg. Chem.* **31**, 271.

13) Berzelius, *Lieb. Ann.* **46**, 241; *Journ. prakt. Chem.* **31**, 258.
Stas, *Oeuvres* **3**, 337.

14) Moissan, Flüchtigkeit von CaO im elektr. Ofen, cf. Le four électrique.

15) Le Chatelier, *Compt. rend.* **102**, 1243.

16) Th. W. Richards, *Z. anorg. Chem.* **34**, 370.
Hall, *Journ. Am. Chem. Soc.* **22**, 494.

17) F. W. Clarke, A recalculation of the Atomic weights, Washington 1897; *Z. anorg. Chem.* **32**, 217.

Breslau, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1903.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Kaliums als Kaliumwismutthiosulfat.

Von

F. W. Küster und Max Grüters.

Das Kaliumwismutthiosulfat, $K_3Bi(S_2O_3)_3$, gehört zu den schwerer löslichen Kaliumsalzen. In verdünntem Alkohol ist seine Löslichkeit im Gegensatz zu dem analogen Natriumsalz so klein, dafs der Gedanke nahe liegt, das Salz zur quantitativen Bestimmung des Kaliums neben Natrium zu benutzen, zumal wegen des Thiosulfatgehaltes die jodometrische Mefsmethode Anwendung finden könnte. Carnot[1] hat denn auch schon vor einer ganzen Reihe von Jahren eine hierauf gegründete Kaliumbestimmungsmethode ausgearbeitet und mit der Angabe veröffentlicht, dafs sehr gute Resultate erhalten würden. Merkwürdigerweise ist nun die Carnotsche Methode in keines der gebräuchlichen Lehrbücher der analytischen Chemie übergegangen, so dafs wir die Idee für noch nicht bearbeitet halten mufsten. Erst als wir schon eine Reihe von Versuchen angestellt hatten, fanden wir einen kurzen Hinweis auf die alte Carnotsche Arbeit in Lunges „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“,[2] jedoch wird die Methode hier nicht beschrieben und auch nichts über ihre Brauchbarkeit gesagt. Da nun unsere Vorversuche im Gegensatz zu den Angaben Carnots durchaus unzuverlässige Resultate gegeben hatten, so gaben wir trotz der scheinbaren Erledigung der Sache durch Carnot unsere Arbeit nicht auf, sondern wir stellten noch sehr zahlreiche weitere Versuche an, indem wir teils streng nach den Vorschriften Carnots, teils unter anderen

[1] *Compt. rend.* **86** (1878), 480.

[2] Bd. I, (1899), S. 463.

Bedingungen arbeiteten. Nachdem sich die gänzliche Unbrauchbarkeit der Methode ergeben hatte, bemühten wir uns dann noch mit Erfolg, den Grund für die Fehler in den Resultaten aufzudecken.

Bringt man Lösungen von Natriumthiosulfat, Kaliumchlorid und Wismutchlorid in angemessenem Verhältnis zusammen, so entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit, aus der, namentlich auf Zusatz von Alkohol, kanariengelbe Krystalle von Kaliumwismutthiosulfat ausfallen, während aus einer kein Kalium enthaltenden Mischung auch bei weit stärkerem Alkoholzusatz nichts ausfällt.

Ist die Ausfällung der Kaliumsalze nur einigermafsen vollständig, bevor die Fällung der Natriumsalze beginnt, so läfst sich der Kaliumgehalt sehr leicht durch Titration des Thiosulfats mit Jod bestimmen, eventuell unter Benutzung einer empirisch gefundenen Korrektur. Und zwar kann man entweder den Kaliumniederschlag abfiltrieren, auswaschen, in Wasser lösen und in dieser Lösung das Thiosulfat bestimmen, oder man macht eine Rücktitration, indem man mit abgemessenen Mengen einer eingestellten Thiosulfatlösung arbeitet und nach Fällung des Niederschlages einen bestimmten Teil des Filtrats auf Hyposulfit titriert. Carnot scheint nur nach der ersten Methode gearbeitet zu haben, wir haben es auf beide Arten versucht, unter vielfacher Abänderung der Fällungsart, der Mengen und Konzentrationsverhältnisse, des Alkoholzusatzes, alles ohne richtige Zahlen zu erhalten.

Aus den zahlreichen Versuchen mögen einige typische als Beleg angeführt werden.

Was zunächst die Lösungen betrifft, so wurde mit 0.1, 0.2, 0.5 und 1.0 normalem Thiosulfat[1] und Kaliumchlorid gearbeitet. Zur Titration des Thiosulfats gelangte eine 0.1 norm. Jodlösung zur Anwendung. Bei einer Anzahl von Versuchen wurde abgewogenes festes Wismutchlorid in wenig überschüssiger Thiosulfatlösung durch Schütteln gelöst. Es löst sich dabei leicht fast vollständig zu einer gelben Flüssigkeit, die sich nach längerer oder kürzerer Zeit unter Abscheidung von Schwefelwismut zersetzt. Bei anderen Versuchen wurde das Wismutchlorid in alkoholischer Lösung zugesetzt. Die Lösung wurde erhalten durch Auflösen von 20 g Wismutchlorid in 20 ccm verdünnter Salzsäure und Auffüllen mit absolutem Alkohol auf 200 ccm.

Die Fällungen wurden meistens so gemacht, dafs zu der Na-

[1] Die 0.5 *n*-Thiosulfatlösung hatte den Korrektionsfaktor 0.984.

triumwismutthiosulfatlösung die Kalilösung gefügt und dann mit Alkohol nach und nach unter öfterem Schütteln (zur Erlangung besserer Krystalle) bis zur Marke aufgefüllt wurde. Die Lösung und die abgeschiedenen Krystalle blieben meistens $^1/_4$ Stunde lang, oft länger unzersetzt. Zersetzten sie sich früher, so wurde die Bestimmung nicht benutzt. Sind die Krystalle abfiltriert und mit Alkohol gewaschen, so zersetzen sie sich nicht mehr, trocken scheinen sie unbegrenzt haltbar zu sein. Bei schnellem Arbeiten hat man also genügend Zeit für alle Operationen. Die Lösung zersetzt sich um so schneller, je saurer sie ist, ein gewisser Säuregehalt läfst sich aber wegen der Hydrolyse des Wismutsalzes nicht vermeiden. Versuche, nach Angaben der Literatur „neutrale“ alkoholische oder wässerige Wismutlösungen zu erhalten, gelangen nicht, wie auch die Theorie voraussehen läfst.

Titriert man nun eine Wismutthiosulfatlösung mit Jod, so ist der Umschlag fast nicht zu erkennen, da er auch bei Zusatz von viel Stärke allmählich von gelb in braun übergeht. Es beruht dies auf der Bildung von nicht ionisiertem gelbem Wismutjodid. Carnot gibt schon an, dafs durch Zusatz von rauchender Salzsäure der Umschlag viel schärfer werde, nämlich von schwach gelb in tief braunviolett. Da diese Wirkung auf die zugefügten Chlorionen zurückzuführen ist, indem sich nach dem Massenwirkungsgesetz hauptsächlich farbloses, nichtionisiertes Wismutchlorid bildet, so haben wir die Salzsäure mit gleichem Erfolg durch konzentrierte Natriumchloridlösung ersetzt, die den Vorteil hat, nicht auf das Thiosulfat zersetzend einzuwirken. Übrigens ergaben Versuche, dafs auch schon stark zersetzte (braun gefärbte) Lösungen ihren Titer nur wenig verändert hatten.

Aus der folgenden Tabelle kann man klar die verschiedenen Einflüsse, welche Änderung der Konzentration und des Alkoholzusatzes ausüben, erkennen.

Unter I. ist angegeben, in welchen Mengenverhältnissen die Salze miteinander vermischt und dann mit Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt wurden.

Unter II. findet man, wieviel Kubikzentimeter Alkohol in 100 ccm des so erhaltenen Gemisches waren.

Unter III. sind die Kubikzentimeter 0.1 Jodlösung eingetragen, welche zur Rücktitration von 20 ccm der Mischung hätten verbraucht werden müssen, wenn das Kaliumsalz glatt und quantitativ ausgefallen wäre; IV. gibt die wirklich verbrauchten Kubikzentimeter

Jodlösung, V die Differenz des wirklichen und des theoretischen Verbrauches.

Nr.	I				II	III	IV	V
	$Na_2S_2O_3$	$BiCl_3$	KCl	H_2O				
1	10 ccm 0.5 *n*	0.4 g	20 ccm 0.1 *n*	—	70	5.85	5.68	−0.17
2	10 „ 0.5 „	0.4 „	25 „ 0.1 „	—	65	4.83	5.21	+0.38
3	10 „ 0.5 „	0.4 „	5 „ 0.5 „	10 ccm	75	4.83	2.73	−2.10
4	15 „ 0.5 „	0.6 „	10 „ 0.5 „	—	75	4.75	2.04	−2.71
5	7 „ 0.5 „	0.35 g	5 „ 0.5 „	18 ccm	75	1.89	1.70	−0.19
6	7 „ 0.5 „	0.35 „	5 „ 0.5 „	18 „	75	1.89	1.84	−0.05
7	7 „ 0.5 „	0.35 „	5 „ 0.5 „	23 „	70	1.89	2.74	+0.85
8	7 „ 0.5 „	0.35 „	5 „ 0.5 „	23 „	70	1.89	2.13	+0.24
9	7 „ 0.5 „	0.35 „	5 „ 0.5 „	23 „	70	1.89	2.37	+0.48
10	20 „ 1.0 „	20 ccm	15 „ 1.0 „	—	77	10.0	5.40	−4.60
11	20 „ 1.0 „	20 „	15 „ 1.0 „	20 ccm	57	10.0	10.5	+0.5
12	20 „ 1.0 „	20 „	15 „ 1.0 „	20 „	57	10.0	10.35	+0.35
13	20 „ 1.0 „	20 „	15 „ 1.0 „	20 „	57	10.0	11.62	+1.62
14	20 „ 1.0 „	20 „	15 „ 1.0 „	10 „	67	10.0	7.45	−2.55

Bei den Versuchen 1—9 wurden die abgewogenen Mengen festes Wismutchlorid in der Thiosulfatlösung aufgelöst, bei Versuch 10—14 jedoch fand die oben definierte alkoholische Wismutlösung Anwendung. Die Niederschläge wurden abfiltriert und mit einem Teile des Filtrates Resttitrationen ausgeführt.

Bei den jetzt folgenden Versuchen jedoch wurde genau nach Carnots Vorschrift gearbeitet, d. h. mit einer Thiosulfatlösung von 200 g Salz im Liter und der alkoholischen Wismutlösung. Der Niederschlag wurde im Goochtiegel abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, im Tiegel gelöst, auf 100 ccm aufgefüllt und 20 ccm dieser Lösung mit Jod titriert. Bei diesen direkten Versuchen (15—17) bedeutet also ein Mehrverbrauch von Jod gegen die Theorie eine zu starke Ausfällung, während bei den Versuchen 1—14 infolge der Restanalyse die Verhältnisse umgekehrte waren.

Nr.	I				II	III	IV	V
	$Na_2S_2O_3$	$BiCl_3$	KCl	Alkohol				
15	10 ccm	10 ccm	5.0 ccm 1.0 *n*	50 ccm	79	10.0	13.08	+3.08
16	10 „	10 „	5.0 „ 1.0 „	25 „	68	10.0	11.48	+1.48
17	10 „	10 „	5.0 „ 1.0 „	15 „	60	10.0	11.60	+1.60

Die Versuche lassen deutlich erkennen, dafs bei geringem Alkoholzusatz (Versuche 2, 7, 8, 9, 11, 12, 13) nicht alles Kaliumsalz

gefällt wird, dafs aber bei Zusatz von mehr Alkohol ständig mehr Wismutthiosulfat ausfällt, als es dem Kaliumgehalt entspricht (Versuche 1, 3, 4, 5, 6, 10, 14). Eine empirische Feststellung der Alkoholmenge, durch welche gerade alles Kalium ausgefällt würde, ist darum unmöglich, weil bei verschiedenen Mengen Kalium die nötigen Alkoholmengen auch verschieden sind. Andererseits bewirkt bei gleicher Salzkonzentration unter Umständen ein geringerer Alkoholzusatz eine stärkere Fällung (Versuche 16, 17).

Noch schlimmer aber ist der Umstand, dafs selbst bei vollständig gleichen Parallelversuchen die erhaltenen Resultate stark verschieden sind (Versuche 5, 6; 7, 8, 9; 11, 12, 13), dafs also der Niederschlag eine ungleichmäfsige, von unkontrollierbaren Zufälligkeiten abhängige Zusammensetzung hat. Da die erhaltenen Krystalle immer ein gutes, vollständig homogenes Aussehen hatten, so lag die Vermutung nahe, dafs die verschiedene Zusammensetzung auf einer vermutlich isomorphen Beimengung von Natriumsalz beruhe; ist es doch eine bekannte Tatsache, dafs komplexe, hochmolekulare Kalium- und Natriumsalze im Gegensatz zu den einfachen Salzen isomorphe Mischkrystalle zu bilden vermögen. Ist dies auch in unserem Falle zutreffend, so mufs die Zusammensetzung des Niederschlages mit der Zusammensetzung der Lösung variieren, d. h. zu jeder Lösung von bestimmter Zusammensetzung gehört ein Bodenkörper von bestimmter Zusammensetzung. Durch zufällige kleine Änderungen bei der Fällung könnte der zuerst ausfallende Körper eine andere Zusammensetzung haben, als dem Gleichgewicht entspricht, müfste sich aber bei andauernder Berührung mit der Lösung in einen Körper von konstanter Zusammensetzung umwandeln. Vorausgesetzt ist dabei, dafs die isomorphe Mischung stabil ist, also die kleinere Löslichkeit hat, und dafs die Mischungsreihe vollständig ist. Wäre sie unvollständig in der Art, dafs sich immer nur einige Prozente des einen Körpers im anderen lösen, so würden zu einer Lösung bestimmter Zusammensetzung zwei Endmischungen konstanter Zusammensetzung gehören und beliebige Mischungen dieser Endmischungen mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht sein, so dafs der Bodenkörper eine ganz inkonstante Zusammensetzung haben würde.

Es lag nicht in unserer Absicht, näher zu untersuchen, welcher der theoretisch möglichen Fälle hier vorliegt. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Wismutthiosulfate würden die experimentellen Schwierigkeiten auch sehr grofs, vielleicht unüberwindlich sein, weil die Zersetzung zu schnell eintritt, als dafs man sicher sein könnte,

den Gleichgewichtszustand schon erreicht zu haben. Für unseren Zweck genügte der Nachweis, dafs überhaupt Natriumsalze dem Niederschlag isomorph beigemengt seien, da sich hierdurch alle Fehler und Unregelmäfsigkeiten erklären würden und gleichzeitig die Unmöglichkeit erwiesen wäre, diese Methode der Kaliumbestimmung jemals zu einer praktisch anwendbaren zu machen.

Der Nachweis wurde nun in folgender Weise geführt: 20 ccm Thiosulfatlösung und 20 ccm Wismutlösung (als Lösungen dienten die Carnotschen Thiosulfat- und Wismutlösungen) geben zusammen keinen Niederschlag. Auf Zusatz von 15 ccm 1.0 norm. Kaliumchloridlösung entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag ohne weiteren Alkoholzusatz. Es wurde auch kein Alkohol mehr hinzugefügt, trotzdem Carnot zur völligen Ausscheidung noch einen Zusatz von 100—150 ccm Alkohol vorschreibt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, zweimal mit Wasser, dann einige Male mit verdünntem Alkohol gewaschen und jetzt nach und nach auf dem Filter in zwei Fraktionen gelöst. Konnte in der ersten Fraktion ein eventueller Natriumgehalt noch von adhärierendem Natriumsalz herrühren, so war dies bei der zweiten Fraktion ganz ausgeschlossen, eventuell doch noch vorhandenes Natriumsalz mufste in fester Lösung vorhanden gewesen sein.

Aus den Lösungen wurde zunächst das Wismut durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat zur Abscheidung des Schwefels gekocht, nochmals filtriert und unter Zusatz von Überchlorsäure zur Abscheidung des Kaliums auf dem Wasserbade eingedampft.[1] Die Krystalle wurden dann mit wenig Wasser angerieben und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kaliumkarbonat versetzt, abermals eingedampft und mit Alkohol mehrfach ausgezogen und abfiltriert; das Filtrat wieder eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit einer filtrierten Lösung von Kaliumpyroantimoniat versetzt. Nach einigen Stunden hatten sich die charakteristischen Kryställchen von Natriumpyroantimoniat ausgeschieden, und zwar in beiden Fraktionen ungefähr gleich viel. In gleicher Weise wurde festgestellt, dafs das zugesetzte Kaliumkarbonat keine nachweisbaren Mengen Natrium enthielt.

Hiermit war also der Nachweis erbracht, dafs Natrium dem Niederschlag isomorph beigemengt ist, lange bevor es etwa durch

---

[1] Über die notwendigen Kautelen beim Nachweis von Natrium als Natriumpyroantimoniat vergl. Fresenius, Qual. Analyse.

zu grofsen Alkoholzusatz gefällt werden würde, und damit ist die Unmöglichkeit einer Kaliumbestimmung nach dieser Methode erwiesen. Wie Carnot seine guten Resultate erhalten hat, kann um so weniger verstanden und nachgeprüft werden, als er keine einzige Beleganalyse angibt.

Vorstehende Untersuchung wurde in den Monaten Januar bis März 1903 ausgeführt und zwar vom analytischen Gesichtspunkte aus. Eine nähere Untersuchung der sonstigen Eigenschaften des Natrium- und Kaliumwismutthiosulfats lag nicht in unserer Absicht. Nähere Angaben hierüber finden sich in einer nachher erschienenen Arbeit von O. Hauser: „Über Wismutalkalithiosulfate.“[1] Die meisten Angaben des Autors können wir nach eigenen Beobachtungen bestätigen. Aufser der Bemerkung, dafs die Methode zur Kaliumbestimmung ungeeignet sei, geht Hauser auf die analytische Seite der Sache nicht ein, so dafs sich die Arbeiten nicht weiter berühren.

[1] *Z. anorg. Chem.* **35**, 1.

Clausthal, Chem. Institut der Bergakademie, Juli 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1903.

Über die erste anhydridische Modifikation des Calciumsulfats.

Von

Paul Rohland.

Mit 1 Figur im Text.

I.

Mit der Bezeichnung „sog. totgebrannter Gips“ ist einige Verwirrung in die Nomenklatur der verschiedenen Modifikationen des Calciumsulfats getragen worden. Technischerseits wird die anhydridische Modifikation, die von mir als Erste bezeichnet worden ist,[1] totgebrannt genannt; sie wird durch längeres Erhitzen, nach früheren Untersuchungen von Schott bei 300°, von Zeidler bei 204°, dagegen nach den neuesten vom deutschen Gipsverein angestellten Forschungen oberhalb 130° erhalten.[2]

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 194.

[2] Ich möchte auch an dieser Stelle nochmals betonen, dafs sich diese Temperaturangabe durchaus auf Laboratoriumsversuche, welche unter den genauesten Bedingungen mit kleinen Mengen Gips angestellt werden, bezieht. In technischen Betrieben, bei welchen Ringöfen oder auch rotierende Trommeln in Gebrauch sind, schwankt die Temperatur innerhalb sehr weiter Grenzen so, dafs nur zu einem Teile Hemihydrat (Stuckgips) erhalten wird, während vielleicht oft sogar die gröfsere Menge totgebrannt wird. Auch die Brenndauer ist hierbei mafsgebend. Wenn trotzdem schliefslich, nach der Mahlung und Vermischung, ein verwendbares Produkt erhalten wird, so erklärt das die schon erwähnte Gesetzmäfsigkeit (*Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 194), dafs die eigentlich aktive Masse, in möglichst grofser Feinung, daher auch mit gröfserem Lösungsdruck und der gröfsten Tendenz zur Hydratation und Erhärtung ausgestattet, im Verhältnis zur inaktiven Masse nur gering zu sein braucht.

Aufserdem ist in Betracht zu ziehen, dafs in den technischen Brennöfen infolge inkonstanter Temperatur sowohl Hemihydrat, welches oft eine so

Diese Modifikation dss Calciumsulfats besitzt zwar die Fähigkeit zur Hydratation, ist aber dadurch gekennzeichnet, dafs sie zum Giefsen oder Stampfen nicht mehr brauchbar ist, demnach sich nicht zu den Verwendungszwecken eignet, welche das Hemihydrat, den Stuckgips, auszeichnen. Daher stammt technischerseits der Ausdruck „totgebrannt".

Diese erste anhydridische Modifikation des Calciumsulfats stellt aber doch eine besondere allotrope Modifikation des Calciumsulfats dar, welche sich selbstverständlich von dem Hemihydrat, aber auch von der zweiten anhydridischen Modifikation, dem Estrichgips, in manchen Punkten ihres physikalisch-chemischen Verhaltens unterscheidet, obwohl sich zwischen den beiden letzteren Modifikationen auf analytischem Wege eine Divergenz in der Zusammensetzung oder in den sonstigen, rein chemischen Eigenschaften nicht erkennen läfst.

Ihre Hydratationsgeschwindigkeiten werden zum Teil durch dieselben Katalysatoren bei gleicher Konzentration und in demselben Sinne beeinflufst; zwei Ausnahmen sind vorhanden, wie aus der nachstehenden Tabelle sich erkennen läfst.

Zum Vergleich sind die Wirkungen derselben Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats mit aufgezeichnet.

Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe wie früher.[1]

	Hemihydrat.	Anhydrid I.	Anhydrid II.
$NaCl$	→	0	→
NH_4Cl	→	←	←
$MgCl_2$	→	←	←
$CaCl_2$	0	←	←
$K_2Cr_2O_7$	→	→	←
K_2SO_4	→	→	→
$Al_2(SO_4)_3$	→	→	→
KNO_3	→	→	→
$Na_2B_4O_7 + 10aq$	←	←	←

Was die Einzelheiten dieser Versuche anbetrifft, so wurde beobachtet, dafs bei Anwendung der negativen Katalysatoren Âm-

---

grofse Hydratationsgeschwindigkeit besitzt, dafs es als Stuckgips unbrauchbar wäre, als auch die erste anhydridische Modifikation („totgebrannt") erhalten wird, dafs aber nach passendem Vermischen beider Sorten das brauchbare, gewünschte Produkt mit einer Hydratationszeit von 8—10′ resultiert.

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 437 u. **35** (1903), 198 und *Zeitschr. Baumaterialienkunde* **1900** VI, 14. 19. 22; **1902** VII, 13.

moniumchlorid und Calciumchlorid — bei ersterem infolge der Bildung des letzteren — wohl eine Hydratationsreaktion, aber keine Erhärtungsreaktion bei den beiden Modifikationen I und II stattfindet. Wenn im Falle des Ammoniumchlorids beide Vorgänge bei dem Hemihydrat sich realisieren, so ist als Ursache zu erkennen, dafs bei diesem es als positiver Katalysator intensiv wirksam ist, so dafs infolge des grofsen Betrages der Hydratationsgeschwindigkeit die gleichzeitige Gegenwart von Calcium- und Chlorionen nicht möglich sein kann.

Die analoge Ursache liegt bei der Verwendung von Calciumchlorid bei der Hydratation des Hemihydrats, obwohl ersteres sich hier indifferent verhält, vor.

Dieselbe Eigenschaft besitzt Calciumsulfat in allen seinen drei Modifikationen in Gelatinelösung: trotz der genügend vorhandenen Wassermenge und der Wasserbindung findet in diesem kolloidalen Milieu keine Erhärtung statt.

Es sind das Beispiele, bei welchen ausnahmsweise einer Hydratationsreaktion der Sulfate und ähnlicher Stoffe eine Erhärtungsreaktion sich nicht anschliefst; daher bringt das schon mehrfach[1] erwähnte Zulkowskische Schema wohl die Hydratationsreaktion der Sulfate zum Ausdruck, aber der darin vermutete Übergang des Calciumsalzes einer Ditetrahydroxylschwefelsäure unter Bindung von Wasser in das einer Hexahydroxylschwefelsäure kann nicht als zureichender Grund für das Eintreten einer Erhärtungsreaktion angesehen werden. Für letztere treten noch andere Ursachen hinzu, welche mit der Lösungstension des sich hydratisierenden Stoffes in Beziehung stehen, und welche ich bereits namhaft gemacht habe.[2]

Die vergleichende Zusammenstellung der oben erwähnten Katalysatoren in ihrer Wirkungsart und in ihrem Wirkungsgrade bei der Hydratation aller drei Modifikationen hat folgendes Ergebnis: Einige Katalysatoren haben die gleiche Tendenz bei der Hydratation des Anhydrids I und des Hemihydrats: sie beschleunigen die Hydratation beider Vorgänge, so Kalidichromat, die Sulfate von K, Na, Al; die Nitrate von K und Na; von den negativen Borax; andere sind im entgegengesetzten Sinne wirksam, so Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid; Natriumchlorid beschleunigt, und zwar in geringer Konzentration, die Hydratations-

[1] l. c.
[2] l. c.

geschwindigkeit des Hemihydrats und des Anhydrids II, verhält sich aber dem Anhydrid I gegenüber indifferent.

Andererseits verhalten sich einige Katalysatoren wie bei dem Anhydrid II; von den positiven wiederum die Sulfate und Nitrate, von den negativen Borax, Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid; Natriumchlorid tritt bei der Hydratation des Anhydrids II wiederum als positiver Katalysator auf. Schon diese Eigenschaften der Katalysatoren legen den Gedanken nahe, dafs das Anhydrid I als eine Art von Übergangsverbindung zwischen dem Hemihydrat und der zweiten anhydridischen Modifikation anzusehen ist.

II.

Es können nun drei Theorien zur Erklärung des Verhaltens des Anhydrids I herangezogen werden, welche einige Berührungspunkte miteinander besitzen. Eine ältere, in dieser Zeitschrift[1] bereits erwähnte Vermutung, welche von Gmelin und Schott[2] herrührt, beschränkt sich auf den einen Fall, in welchem Kaliumsulfat das Erhärten des sog. totgebrannten Gipses herbeiführt; sie findet, dafs das Kali- und Kalksalz zu einer neuen Verbindung, einer Doppelverbindung, zusammentritt, welche Konstitutionswasser enthält, der Formel $CaSO_4$, K_2SO_4, H_2O entspricht und das Salz einer Ditetrahydroxylschwefelsäure darstellt. Als Ursache der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit ist darnach die leichte Krystallisierbarkeit der neu entstehenden Verbindung zu erkennen.

Zu Gunsten dieser Auffassung spricht, dafs auch das Dihydrat des Calciumsulfats durch Zusatz von Kaliumsulfat und -karbonat die Fähigkeit zur Hydratation und Erhärtung erlangt, welche beide Substanzen für sich allein überhaupt nicht besitzen. Eine ältere Beobachtung[3] findet, dafs die Hydratationsgeschwindigkeit des Dihydrats unter Zusatz eines der oben erwähnten Salze gröfser als die des Hemihydrats ohne irgend welchen Katalysator ist; indessen ist das nur der Fall, wenn die Konzentration dieser positiven Katalysatoren eine sehr grofse ist; bei den Versuchen mit Kaliumsulfat wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung verwendet.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 441.

[2] *Tonindustriezeitung* **1899**. 1251.

[3] Gmelin-Kraut, B. 2.

Andererseits braucht die Menge der Zusätze, welche Hydratation und Erhärtung des sog. totgebrannten Gipses herbeiführen, nur gering zu sein; dieser Umstand führt zu der Keimbildungstheorie von W. Ostwald.[1] Nach diesem ist die Ursache, dafs der sog. totgebrannte Gips nicht „erstarrt", darin zu finden, dafs er keine unzersetzten Reste von Gips, keine Keime mehr enthält. Tatsächlich erlangt er durch geringen Zusatz von Keimen des Dihydrats und auch des Hemihydrats die Fähigkeit zur Hydratations- und Erstarrungsreaktion wieder. Nach den oben mitgeteilten Versuchen mufste, wie schon erwähnt,[2] die Keimbildungstheorie dahin erweitert werden, dafs nicht nur Keime von analogen Substanzen, wie den Sulfaten, sondern auch von fremden chemischen Individuen, Nitraten und Kalidichromat, geliefert werden können.

Anders lautet die Erklärung hierfür auf der Basis der schon anderweitig[3] angegebenen Ursachen über die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge; in dieser Auffassung erscheinen sie als freiwillig verlaufende Vorgänge, deren Hydratationsgeschwindigkeit durch positive und negative Katalysatoren auf das empfindlichste tangiert wird. Dafür spricht auch folgendes: es giebt drei verschiedene Wege, auf welchen die Umwandlung des sog. totgebrannten Gipses in eine hydratations- und erhärtungsfähige Modifikation, so dafs sie technisch brauchbar ist, erfolgen kann; erstens durch Zusatz der oben namhaft gemachten positiven Katalysatoren, zweitens durch längeres Erhitzen auf etwa 525°, und ferner durch langwährendes Lagern; im dritten Falle findet die Umwandlung von selbst statt. Der Lösungsdruck des sich hydratisierenden Stoffes ist von wesentlicher Bedeutung; zwischen der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit und Vergröfserung der Lösungstension einerseits und Verzögerung der ersten und Verringerung der zweiten andererseits besteht Parallelismus. Als Ursache der Löslichkeitsvermehrung kann man mit Fr. Cameron und A. Seidell[4] in Bezug auf den Gips für die Fälle, welche der Theorie nicht entsprechen, z. B. für das Natriumsulfat, eine Bildung komplexer Ionen, für die Löslichkeitsverringerung eine Kondensation oder Kontraktion des Lösungsmittels vermuten.

Von diesem Standpunkte aus ist bei Betrachtung der Eigen-

---

[1] W. Ostwald, Grundlinien.

[2] l. c.

[3] *Chem. Ztg.* **26** (1902), 69 und *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 194.

[4] *Journ. phys. Chem.* **5** (1901), 556. 643 u. **5** (1903), 655.

schaften der ersten anhydridischen Modifikation des Calciumsulfats ihm ein anderer Lösungsdruck, sowohl dem Wasser wie elektrolytischen Salzlösungen gegenüber, als sie das Hemihydrat und auch die zweite anhydridische Modifikation (Estrichgips) besitzen, zuzuschreiben, wie ja auch das Dihydrat und der natürliche Anhydrit verschiedene Löslichkeit haben; und es wird somit die schon erwähnte[1] allgemeine Regel bestätigt.

Bemerkenswert ist ferner ein Vergleich zwischen den Eigenschaften der ersten anhydridischen Modifikation und des natürlichen Anhydrits, welcher der ersteren von den drei Modifikationen des Calciumsulfats am nächsten steht. Gemeinsam haben beide, dafs ihre Hydratationsgeschwindigkeit durch intensiv wirkende positive Katalysatoren, wie Kalium- und Natriumsulfat, beschleunigt wird. Mit Hilfe derselben kann auch der Anhydrit zu einer Erhärtungsreaktion gezwungen werden. Dagegen unterscheidet er sich vom sog. totgebrannten Gips dadurch, dafs von den drei erwähnten Umwandlungsmitteln für ihn nur das eben angegebene Gültigkeit hat; weder durch längeres Erhitzen bei irgend welcher Temperatur, noch durch langdauerndes Lagern kann der Anhydrit in eine hydratations- und erhärtungsfähige Modifikation übergeführt werden.

III.

Auch VAN'T HOFF und JUST haben sich in letzter Zeit mit Untersuchungen über den Estrichgips beschäftigt;[2] sie finden, dafs der auf 300° oder 400° erhitzte Gips schneller als der auf 200° erhitzte „abbindet"; sie bezeichnen aber den durch längeres Erhitzen bei höherer Temperatur als 120—130°, welcher das Wasser bedeutend langsamer als Stuckgips bindet, als „Estrichgips", obwohl er es im technischen Sinne nicht ist, da sich diese Modifikation, wenigstens nicht ohne weiteres, technisch nicht verwenden läfst; vielmehr könnte dieser nur scheinbar totgebrannte Gips im Gegensatz zum Estrichgips am besten als erste anhydridische Modifikation bezeichnet werden.

Eine graphische Darstellung möge die Beziehungen, welche zwischen den Hydratationszeiten der drei Modifikationen, des Hemihydrats, der ersten und zweiten anhydridischen Modifikation und

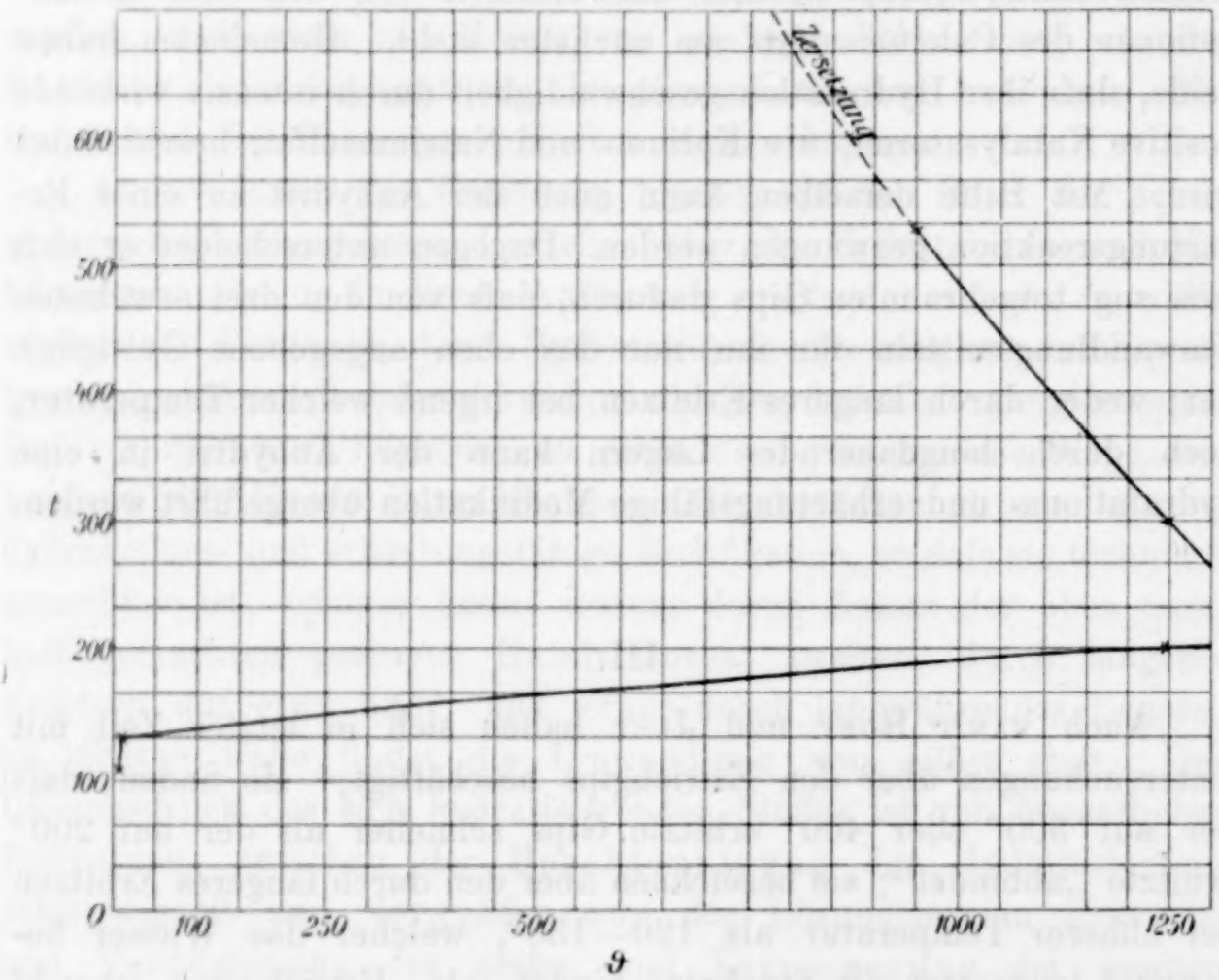
---

[1] l. c.

[2] Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. d. Wiss., Berlin 1903, S. 249.

den Temperaturgebieten ihrer Existenzmöglichkeit bestehen, zur übersichtlichen Darstellung bringen. (Fig. 1.) Im nebengezeichneten Koordinatensystem sind auf der Abszisse die Hydratationszeiten, ϑ, in Minuten ausgedrückt, auf der Ordinate die Temperaturen, t, bei welchen der Gips, längere Zeit erhitzt, erstere erhält, abgetragen worden.

Aber nicht nur die Werte der Hydratationsgeschwindigkeiten werden durch längeres Erhitzen bei bestimmter Temperatur geändert, sondern es ist damit zugleich nach VAN'T HOFF[1] eine



Volumenveränderung bei der Hydratation verbunden, indem bei der des Hemihydrats eine Volumenvergrößerung, bei der der zweiten anhydridischen Modifikation eine Volumenverringerung stattfindet.

Nun ist erwiesen, daſs mit der gröſseren Zerteilung fester Stoffe auch die Lösungstension zunimmt, und da Lösungsdruck und Reaktionsfähigkeit bei den Hydratations- und Erhärtungsreaktionen in den mehrfach erwähnten Beziehungen stehen, so könnte man bei dem Suchen nach einer zureichenden Erklärung für die Eigenschafts-

[1] l. c.

änderungen bei der Umwandlung der ersten anhydridischen Modifikation in die zweite zu einer Übertragung dieses Gedankens auf molekulare Verhältnisse geführt werden, obwohl durch solche molekular-theoretische Betrachtungen die Tatsachen nur besser veranschaulicht werden, ohne dafs sie gestatten, tiefer in das eigentliche Wesen der Vorgänge einzudringen.

Die Tatsachen aber besagen, dafs die erste und die zweite anhydridische Modifikation des Calciumsulfats sich dadurch voneinander unterscheiden, dafs die erstere die beständigere ist, da sie erst nach längerer Zeit nach der Hydratationsreaktion einer Erhärtungsreaktion unterliegt, während nach der zweiten beides im Laufe von 16 Stunden etwa in maximo erfolgt.

Das wasserfreie Calciumsulfat — bei Laboratoriumsversuchen von 130° an bis zur beginnenden Zersetzung — stellt eine chemische Verbindung dar, welche bei wachsender Temperatur eine stetige Veränderung ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften erfährt.

Aufserdem ist die Individualität der einzelnen Dihydrate, aus welchen die drei Modifikationen hergestellt werden, insofern in Betracht zu ziehen, als durch alle drei hindurch der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit damit in Zusammenhang steht.

Endlich wird wirklich totgebrannter Gips durch Glühen, etwa oberhalb 600°, erhalten. Keines der oben angegebenen Mittel, welche den sogenannten totgebrannten Gips zu einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion befähigen, wie langdauerndes Lagern, Zusatz von positiven Katalysatoren, wie Kaliumsulfat, Kalidichromat u. s. w., längeres Erhitzen bei noch höherer Temperatur, ist hierzu im stande; jedenfalls befindet sich der wirklich totgebrannte Gips bereits in einem Stadium, welches der beginnenden stärkeren Zersetzung vorausgeht. In dieser Hinsicht ist er dem totgebrannten Portlandcement, welcher oberhalb 1400° erhalten und durch Zusätze von katalytischen Substanzen, welche seine Hydratationsgeschwindigkeit im normalen Zustande beschleunigen, nicht beeinflufst wird — indem jedenfalls die speziellen Verbindungen, welche hydratische und erhärtende Funktionen besitzen, durch die zu hohe Erhitzung zersetzt werden und das nicht gebundene Calciumoxyd ebenfalls totgebrannt wird — vollständig an die Seite zu stellen; beide Produkte sind technisch wertloses Material.

Stuttgart, I. Chem. Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1903.

Über die Klassifikation der Kolloide.

Von

Arthur Müller.

Die neueren Arbeiten über die Herstellung und den Mechanismus kolloidaler Lösungen zeigen, dafs denjenigen Analogien, welche uns bisher zu berechtigen schienen, sämtliche derartigen Gebilde in eine gemeinsame Körperklasse einzureihen, prinzipielle Verschiedenheiten gegenüberstehen. Es erscheint demnach die Annahme gerechtfertigt, der Kolloidalcharakter komme qualitativ völlig verschiedenen Gruppen von Körpergebilden zu.

Am deutlichsten veranschaulichen dies die Verhältnisse bei der Gelbildung oder Koagulation.

Die kolloidalen Lösungen der Hydroxyde gehen durch Erwärmung nicht in die betreffenden Gels über. So läfst sich das Hydrosol der Wolframsäure nach Graham[1] eindampfen und sogar auf 200° erhitzen, ohne die Eigenschaft zu verlieren, beim nachherigen Befeuchten mit Wasser wieder ein Hydrosol zu liefern. Zinnsäurehydrosol bleibt nach Zsigmondy[2] beim Kochen unverändert, ebenso verhalten sich die Hydrosole des Ferrihydrats,[3] Tonerdehydrats,[4] der Kieselsäure,[5] und Molybdänsäure.[6] — Das Verhalten derartiger kolloidaler Lösungen bei Zusatz von Elektrolyten ist nun völlig verschieden. Kühn[7] stellte ein Hydrosol der Kieselsäure mit

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [4] **3** (1864), 127.

[2] *Lieb. Ann.* **301** (1898), 361.

[3] Péan de Saint-Gilles, *Journ. prakt. Chem.* [1] **66** (1855), 137.

[4] Crum, *Lieb. Ann.* **89** (1854), 168.

[5] Grimaux, *Compt. rend.* **98** (1884), 1434.

[6] Graham, l. c.

[7] *Journ. prakt. Chem.* [1] **59** (1853), 1.

etwa 6% SiO_2 dar, das durch Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt wurde. Grahams[8] kolloidale Kieselsäure wird durch starke Säuren und deren Salze nicht gefällt, wohl aber durch Kohlensäure und Karbonate; die von Grimaux[9] dargestellte ist jedoch auch gegen Kohlensäure beständig. — Crum[10] beschrieb ein Hydrosol des Tonerdehydrats, das wohl durch Schwefelsäure und Sulfate, hingegen nicht durch geringe Mengen anderer Alkalisalze gefällt wird; Grahams[11] kolloidales Tonerdehydrat wird jedoch durch die geringsten Spuren irgend eines Elektrolyts koaguliert.

Diese verwickelten Verhältnisse dürften durch die Fortsetzung der kürzlich an dieser Stelle von Jordis und Kanter[12] veröffentlichten Arbeiten eine befriedigende Aufklärung finden. Was speziell die kolloidale Kieselsäure betrifft, dürfte es nach diesen Angaben feststehen, dafs Grahams Kieselsäurehydrosol gar nicht reine Kieselsäure, sondern irgend eine komplexe Verbindung der Kieselsäure gelöst enthält. Demnach würden sich unsere Anschauungen über derartige Kolloide wesentlich ändern. —

Anders liegen die Verhältnisse bei der Koagulation der Metall- und Metallsulfidhydrosole; dieselbe wird nicht durch Erwärmung, wohl aber durch Zufügung geringer Mengen irgend eines Elektrolyts bewirkt. Zahlreiche Analogien haben, speziell für die Metallhydrosole, bewiesen, dafs derartige Gebilde Suspensionen feinster Metallteilchen in Wasser sind. Die Gelbildung durch Elektrolytzusatz ist, wie am klarsten aus den Arbeiten von Hardy[13] und Bredig[14] hervorgeht, ein rein physikalischer Ausflockungsvorgang.

Die organischen Kolloide verhalten sich bekanntlich sehr verschieden. Eine Gruppe derselben koaguliert sehr leicht beim Erwärmen (eigentliche Eiweifskörper), ein anderer Teil weder durch Elektrolytzusatz, noch durch Erwärmung.

Die Hitzekoagulation der eigentlichen Eiweifskörper beruht nun, wie zahlreiche neuere Arbeiten bestätigen,[15] auf rein chemischen

---

[8] *Lieb. Ann.* **121** (1862), 36.

[9] l. c.

[10] Crum, l. c.

[11] *Lieb. Ann.* **121** (1862), 41.

[12] *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 16.

[13] *Proc. Roy. Soc.* **66** (1900), 110.

[14] Bredig, Dr. G., „Anorganische Fermente", Leipzig 1901, S. 12 u. folg.

[15] Aronstein, *Pflügers Archiv* **8** (1874), 75; Werigo, ebendas. **48** (1891), 127; Bülow, ebendas. **58** (1894), 207; Pauli, ebendas. **78** (1899), 315.

Vorgängen, indem sich das native Eiweifs in ein Acidalbumin, also ein Salz einer Säure mit dem als Base auftretenden denaturierten Eiweifs verwandelt, welches durch geringe Mengen vorhandener Salze ausgefällt wird. — Aufser durch Erwärmung lassen sich Eiweifslösungen auch durch Zusatz von Salzen koagulieren. Während nun in Metallhydrosolen schon ganz minimale Mengen von Elektrolyten Ausfällung bewirken, müssen, um die Koagulation eines gelösten Eiweifskörpers zu bewirken, ziemlich ansehnliche Salzmengen zugefügt werden. Es gelten für diesen Vorgang offenbar nicht die für die Ausflockung von Metallsolen aufgestellten Theorien; diese Ausfällung dürfte vielmehr eine völlige Analogie mit dem Aussalzen eines Kohlenhydrats oder Farbstoffs aus seiner wässerigen Lösung bilden.

Nach dem Gesagten erscheint die Ähnlichkeit der Koagulation von Eiweifslösungen mit der Ausfällung anorganischer Hydrosole, besonders aber der kolloidalen Metalle, eine rein äufserliche, und es ist kaum gerechtfertigt, auf Grund dieser Ähnlichkeit auch den letztgenannten Vorgang als Koagulation zu bezeichnen.

Die bisher gemachten Angaben rechtfertigen die Annahme, dafs die bisher gemeinsam als Kolloide bezeichneten Gebilde völlig verschieden sind und dafs demnach jene Eigenschaften, welche als für kolloidale Lösungen charakteristisch angesehen werden, ganz verschiedenen Körpergebilden zukommen können.

Ohne der Frage näher zu treten, ob die Möglichkeit von Gebilden, die sich durch ihre Eigenschaften als Kolloide charakterisieren können, hiermit erschöpft ist, mögen im folgenden zwei verschiedene Gruppen derartiger Körpergebilde und deren Verhalten besprochen werden.

I. Suspensionen feiner Teile.

a) Das suspendierende Medium ist Wasser oder eine ähnliche Flüssigkeit von geringer Viskosität.

Hierher zählen die als Metallhydrosole bezeichneten Gebilde, weiters die verschiedenen Suspensionen feinster fester Teilchen in Wasser.

Bei derartigen Gebilden bleiben die Teilchen, sei es durch die Brownsche Molekularbewegung, sei es durch kapillarelektrische Vorgänge,[16] suspendiert, ohne sich abzusetzen.

[16] Hardy, *Proc. Roy. Soc.* **61** (1897), 110.

Solche Suspensionen zeigen naturgemäfs keinen osmotischen Druck und lassen den suspendierten Körper durch eine Membrane nicht diffundieren. Beim Durchgange des elektrischen Stromes tritt eine Wanderung der suspendierten Teile ein, analog der „konvektiven Entladung“ durch in Wasser suspendierte feste Körper (z. B. Quarz, Ton, Baumwolle; vergl. Quincke[17]).

Eintretendes Licht wird polarisiert (Tyndallsches Experiment).

Die Koagulation durch Elektrolyte ist nach Bredig[18] ein kapillarelektrischer Vorgang, dessen Theorie sich aus folgenden Vorstellungen entwickeln läfst. Bei Zusatz gewisser Elektrolyte zu einer Metallsuspension ändert sich die Potentialdifferenz zwischen suspendierten Metallteilen und suspendierendem Medium, hiermit aber auch die Oberflächenspannung der Suspension gegen das Medium. Wächst die letztere zu einem hohen Betrage an, so strebt das ganze System der suspendierten Metallteile einer Verkleinerung der Oberflächenspannung zu, welche naturgemäfs durch eine Oberflächenverkleinerung, also durch ein Zusammenflocken der einzelnen Metallteile, erzielt wird. —

b) Das suspendierende Medium ist eine Flüssigkeit hoher Viskosität.

Hierher gehören die in neuerer Zeit in kolloidalem Medium erzeugten Suspensionen unlöslicher anorganischer Körper (Lobry de Bruyn[19], Vaudin[20], Küspert[21]), so z. B. Lobry de Bruyns kolloidales Chlorsilber in Gelatinelösung.

Weiters zählt nach Zsigmondys Untersuchungen das im Goldrubinglas kolloidal verteilte metallische Gold in diese Gruppe.

Endlich würde hierher auch die längst bekannte Erscheinung einzureihen sein, dafs die Milch unlösliches Calciumphosphat in scheinbar gelöster, bezw., wie aus Söldners[22] Arbeiten hervorgeht, durch gelöstes Caseïncalcium in suspendierter Form erhalten, enthält.

Bei derartigen Gebilden verhindert die hohe Zähigkeit des suspendierenden Mediums die durch irgend einen Vorgang äufserst fein sich ausscheidenden festen Teile, sich zu sedimentieren.

---

[17] *Pogg. Ann.* **113**, 513.
[18] l. c.
[19] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3079.
[20] *Ann. Inst. Pasteur* **16** (1902), 85.
[21] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2815.
[22] Söldner, F., Dissertation, Erlangen 1888.

II. Lösungen hochmolekularer Verbindungen.

In diese Gruppe zählen die Eiweifskörper, die meisten organischen Kolloide; ferner würde nach der erwähnten Untersuchung von Jordis und Kanter[23] auch die „kolloidale Kieselsäure", bezw. die Lösung einer noch unbekannten, hochmolekularen Verbindung der Kieselsäure hierher gehören.

Solche Gebilde zeigen einen bestimmten, wenn auch, ihrem hohen Molekulargewicht entsprechend, sehr geringen osmotischen Druck. Molekulargewichtsbestimmungen durch die Ermittelung der Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung führen daher zu richtigen Ergebnissen, vorausgesetzt, dafs nicht anderweitige Störungen (Verunreinigungen, Zersetzung) die Verwendung dieser Methode unmöglich machen.[24]

Die Diffusionsfähigkeit derartiger Gebilde ist eine geringe, was mit ihrer hochmolekularen Zusammensetzung zusammenzuhängen scheint.

Bei einigen dieser Lösungen wurde, ähnlich wie bei Suspensionen, Polarisation eintretenden Lichtes konstatiert (z. B. Stärke in Wasser). Diese Erscheinung schreibt Lobry de Bruyn[25] dem Umstande zu, dafs bei derartigen Lösungen ein bedeutender Unterschied der Molekulargewichte von lösendem und gelöstem Körper bestehe, so dafs die Moleküle des gelösten Körpers selbst „innere seitliche Reflektion einfallenden Lichtes bewirken, also optisch wahrnehmbar werden".

Eine Anzahl derartiger Lösungen zeigen die Eigenschaft, durch bestimmte Einflüsse, wahrscheinlich unter Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung (Eiweifskörper, vergl. oben) den gelösten Körper unlöslich ausfallen zu lassen (Gelbildung). Ist der nunmehr ausfallende Körper amorph, so scheidet er sich mit einem Teil der lösenden Flüssigkeit in zusammenhängenden Niederschlagsmembranen ab, die meist eine bestimmte Mikrostruktur aufweisen.[26]

---

[23] l. c.

[24] Vergl. die Literatur über Molekulargewichtsbestimmungen von Eiweifskörpern auf physikalischem Wege: Schulz, Dr. F. N., Die Gröfse des Eiweifsmoleküls. Jena 1903; Müller, Dr. A., Die Theorie der Kolloide. Wien 1903.

[25] *Rec. trav. chim. Pays. Bas.* **19** (1900), 251.

[26] Vergl. van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 14; **23** (1900), 111. 321.

Hiermit sind zwei Gruppen prinzipiell verschiedener Gebilde charakterisiert, die jedoch beide jene Eigenschaften zeigen, welche für den Kolloidalzustand bezeichnend sind.

Es ist, wie schon erwähnt, der Möglichkeit Raum gelassen, dafs auch andere Körpergebilde ähnliche Eigenschaften aufweisen können. Auch der Frage, ob nicht etwa gewisse Übergänge diese beiden Körpergruppen verbinden können (vergl. Lobry de Bruyn),[27] wurde nicht nähergetreten. —

Es läfst sich jedoch aus dem Gesagten schliefsen, dafs theoretische Betrachtungen über den Kolloidalzustand nur dann einen Einblick in den Mechanismus desselben gewähren können, wenn sie sich nicht auf das Gesamtgebiet, sondern auf enger umgrenzte Gruppen kolloidaler Lösungen, wie sie in der oben angedeuteten Klassifikation zu charakterisieren versucht wurden, beziehen.

[27] l. c.

Wien, Techn. Hochschule, Juni 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1903.

Über Wismutoxychlorid und -bromid.

Von

W. Herz.

Gelegentlich einer Untersuchung über Wismutverbindungen fand ich, dafs die in der Literatur verbreiteten Angaben über die Oxyhaloide des Wismuts einiger Korrekturen und Ergänzungen bedürfen.

Das Wismutoxychlorid,

welches durch Versetzen von Wismutchlorid mit Wasser erhalten werden kann, soll krystallwasserhaltig sein und sein Krystallwasser erst beim Erhitzen auf 100° abgeben. Ich erhielt wasserfreies Oxychlorid von der Formel BiOCl ohne Erwärmung dadurch, dafs ich zu Kahlbaumschem Wismutchlorid Wasser fügte, den entstandenen weifsen Niederschlag nach dem Absitzen absaugte, ihn auswusch und im Vakuumexsikkator stehen liefs. Das staubtrockene Pulver zeigte dann beim Erhitzen auf 130° keine Gewichtsveränderung und entsprach nach seinem Chlorgehalt der Formel BiOCl.

0.2884 g Substanz	lieferten	0.1586 g	AgCl	gleich	13.6 % Cl
0.2682 g „	„	0.1468 g	AgCl	„	13.5 „ Cl.
				Berechnet	13.65 „ Cl.

Beim Erhitzen verändert das Wismutoxychlorid seine weifse Farbe und wird gelb, an den am stärksten erwärmten Stellen sogar braun. Diese Färbung verschwindet zum Teil beim Erkalten wieder, während ein Teil der Substanz die neue Farbe beibehält. Es scheinen also zwei verschiedene Vorgänge nebeneinander zu verlaufen, ein physikalischer, welchem die vorübergehende Umfärbung entspricht, und ein chemischer, der den dauernden Farbwechsel zur Folge hat. Dafs die vorübergehende Umfärbung kein chemischer Vorgang ist

(etwa Umwandlung in eine isomere Form), scheint mir daraus hervorzugehen, dafs diese Färbung ganz allmählich auftritt und ebenso wieder verschwindet, ganz so, wie ich es früher beim Zinkoxyd[1] beschrieben habe. Man wird also wie beim Zinkoxyd nach Ostwald[2] anzunehmen haben, dafs das Absorptionsgebiet des Wismutoxychlorids von dem ultravioletten Teil, wo es sich bei gewöhnlicher Temperatur befindet, in der Wärme nach dem sichtbaren Teile des Spektrums wandert, wodurch die Farbe von weifs in gelb umschlägt. — Dafs die dauernde Umfärbung auf chemischer Umsetzung beruht, läfst sich direkt durch die Analyse erweisen. Weifses Oxychlorid wurde in einem Tiegel erhitzt und nach dem Abkühlen der gelbe Teil von dem wieder weifs gewordenen möglichst sorgsam mechanisch getrennt. Die so erhaltene gelbe Substanz lieferte bei der Analyse:

0.3124 g	Substanz geben	0.0844 g	AgCl =	6.7 %	Cl
0.3180 g	„ „	0.0850 g	AgCl =	6.6 „	Cl[3]
0.1046 g	„ „	0.0993 g	Bi_2O_3 =	85.15 „	Bi.

Es liegt wahrscheinlich keine einheitliche Substanz vor; auch ist die mechanische Trennung der weifsen und gelben Teile, wie eben beschrieben, sehr ungenau, so dafs einer Aufstellung einer Formel für den gelben Teil kaum ein Wert zukommen kann. Der Analyse nach würde die Formel $Bi_9Cl_4O_{11}$, der 85.5 % Bi und 6.5 % Cl entsprechen, stimmen. Durch diese Angaben sind die ganz unvollständigen Mitteilungen von Jacquelain, Grouwelle und Arppe[4] zu ergänzen.

Beim Erhitzen des Oxychlorids beobachtet man, dafs dasselbe ein wenig sublimiert und sich an den Tiegelwänden in kleinen glitzernden Kryställchen absetzt. Überhaupt scheint das Erhitzen eine Strukturänderung zu bewirken, da auch das nicht sublimierte Oxychlorid, das anfänglich völlig amorph aussah, nach dem Abkühlen durch Glitzern deutlich die Bildung von Krystallen anzeigte.

Hervorheben möchte ich, dafs das Wismutoxychlorid im Licht allmählich an der Oberfläche dunkel wird, während es im Dunkeln rein weifs bleibt. Die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen von mir hergestellten Proben scheint etwas verschieden und ist im

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 345.

[2] Grundlinien, S. 631.

[3] Diese und die vorhergehenden Chlorbestimmungen hat Herr Dr. Samelson ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle besten Dank sage.

[4] Literatur nach Dammers Handbuch.

allgemeinen recht gering. Meist ist die dunkle Farbe erst nach 2—3 Wochen deutlich. Unter Wasser ist das Oxychlorid kaum lichtempfindlich; dagegen zeigt sich, dafs die Verfärbung des trockenen Oxychlorids in geschlossenen Räumen (im Exsikkator, in glasgestöpselter Flasche) schneller auftritt, als in offenen Gefäfsen. Ein Vergleich von Proben unter verschieden farbigen Gläsern zeigt, dafs das violette Licht den gröfsten Einfluſs hat. Von einer Lichtempfindlichkeit des Wismutchlorids hat LIESEGANG[1] bereits berichtet. Da nach THOMAS[2] Wismutchlorid an der Luft in Oxychlorid übergehen soll, so würde die Möglichkeit vorliegen, dafs auch bei den LIESEGANGschen Versuchen das neu gebildete Oxychlorid die Lichtempfindlichkeit bedingt habe. Dem steht aber entgegen, dafs die LIESEGANGschen am Licht gefärbten Präparate im Dunkeln wieder hell wurden, was bei dem Oxychlorid nach meinen Erfahrungen selbst nach Monaten nicht der Fall ist.

Das Wismutoxybromid

wurde hergestellt durch Versetzen von KAHLBAUMschem Wismutbromid mit Wasser. Das nach dem Absaugen und Waschen im Exsikkator getrocknete Pulver hat die Zusammensetzung BiOBr.

0.1595 g Substanz geben 0.1227 g Bi_2O_3 = 69 % Bi
Berechnet 68.5 „ Bi

Das Oxybromid ist weifs mit einem Stich ins Gelbliche. Beim Erhitzen zeigen sich die analogen Erscheinungen wie beim Chlorid. Das Oxybromid wird durch Temperaturerhöhung tief gelb bis braun und beim Abkühlen zum Teil wieder hell. Ein anderer Teil bleibt dauernd tiefer gefärbt. Das Oxybromid sublimiert und zwar anscheinend leichter als das Oxychlorid. Auch das Oxybromid erfährt am Licht eine Verdunkelung, die im geschlossenen Gefäfse schneller wie im offenen erfolgt.

---

[1] *Arch. wissensch. Photographie* **2**, 111.
[2] *Compt. rend.* **122**, 1060.

Breslau, Chem. Institut der Universität, 21. Juli 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1903.

Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Antimonpentachlorid-Chromchlorid-Doppelsalze.

Von

P. Pfeiffer.

Vor kurzem haben R. F. Weinland und C. Feige[1] zahlreiche Doppelsalze des Antimonpentachlorids beschrieben. Mit Ausnahme einiger kompliziert zusammengesetzter Substanzen führen sie die erhaltenen Salze auf die Säuren $[SbCl_6]H$, $[SbCl_7]H_4$ und $[SbCl_8]H_3$ zurück, welche sie den Antimonsäuren SbO_3H, $Sb_2O_7H_2$ und SbO_4H_3 an die Seite stellen und daher als Metachlor-, Pyrochlor- und Orthochlorantimonsäure bezeichnen. Von der Metachlorantimonsäure leiten sich nach ihnen die Alkalisalze ab, aufserdem die Körper: $2SbCl_5$, $BeCl_2.10H_2O$, $2SbCl_5.CaCl_2.9H_2O$, $2SbCl_5.NiCl_2.12H_2O$, $3SbCl_5.AlCl_3.15H_2O$ und $3SbCl_5.CrCl_3.13H_2O$. Zum zweiten Typus rechnen sie das Magnesiumsalz $SbCl_5.MgCl_2.9H_2O$ und zum dritten das Eisensalz $SbCl_5.FeCl_3.8H_2O$ und das Chromsalz $SbCl_5.CrCl_5.10H_2O$, indem sie sämtliche Halogenatome mit dem Antimonatom zu einem komplexen negativen Radikal vereinigen. Hierin liegt aber eine gewisse Willkürlichkeit, da ja a priori nicht gesagt ist, dafs sich sämtliche Halogenatome des positiven Chlorids am Aufbau des negativen Radikals beteiligen und der Zusammenhang der Chloridkomponenten gerade so gut durch ein bezw. zwei Chloratome des positiven Chlorids bedingt sein kann.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, dafs jedenfalls das Chromsalz $CrCl_3.SbCl_5.10H_2O$ sich nicht von der Orthochlorantimonsäure ableitet.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 244.

Nach Weinland und Feige besteht das Chromsalz $CrCl_3 . 3SbCl_5 . 13H_2O$ aus grauvioletten Nadeln, das Salz $CrCl_3 . SbCl_5 . 10H_2O$ aus grün gefärbten Blättchen. Der erstere Körper konnte leicht in der angegebenen Form erhalten werden; dagegen schied sich der zweite, auch bei genauestem Einhalten der Vorschrift, in Form dicker, kompakter dunkelgrüner Krystalle ab, die zerfliefslich waren, und von denen einige ein deutlich rhomboidales Aussehen hatten. Eine Analyse derselben zeigte, dafs das Weinlandsche grüne Salz vorlag.

0.2064 g Substanz (getrocknet neben NaOH) gaben 0.0248 g Cr_2O_3
0.3218 g „ „ „ NaOH „ 0.5870 g AgCl
0.1177 g „ „ „ NaOH „ 0.2148 g AgCl.

Berechnet für $SbCl_8Cr . 10H_2O$:	Gefunden:
44.58	45.09 45.11% Cl
8.19	8.23% Cr.

Weinland erteilt den beiden Chromsalzen die Formeln:

$$[SbCl_6]_3Cr + 13H_2O \text{ und } [SbCl_8]Cr + 10H_2O,$$

wonach also der konstitutionelle Unterschied der Körper lediglich darauf beruhen würde, dafs im ersteren Falle das komplexe negative Radikal $[SbCl_6]^I$, im zweiten das dreiwertige Radikal $[SbCl_8]^{III}$ vorhanden wäre; weiterhin sollten beide Salze als positiven Bestandteil ein Chromatom besitzen. Aus dieser Theorie folgt nun notwendigerweise, dafs die Lösungen beider Chromsalze nach Entfernung des Antimons identisch sein müssen. Fällt man aber aus den mit HCl versetzten wässerigen Lösungen derselben das Antimon mittels Schwefelwasserstoff als Antimonpentasulfid aus und filtriert ab, so bleiben durchaus verschiedene Filtrate zurück, bei Anwendung des grauvioletten Salzes eine violette Lösung, bei Anwendung des grünen Salzes eine grüne, obgleich nach obigen Formeln in beiden Filtraten nur noch Cr'''-, H'- und Cl'-Ionen vorhanden sein könnten. Es mufs also, entgegen der Weinlandschen Ansicht, in den beiden Salzen notwendigerweise eine konstitutionelle Verschiedenheit im positiven Bestandteil vorhanden sein. Welcher Art dieser Unterschied ist, ergibt sich leicht aus folgender Überlegung.

Das Salz $CrCl_3 . 3SbCl_5 . 13H_2O$ hat fast dieselbe Farbe, wie graublaues Chromchloridhydrat, die Farbe des Salzes $CrCl_3 . SbCl_5$.

$10H_2O$ stimmt mit der des grünen Chromchloridhydrats überein; aufserdem sind die wässerigen (HCl-haltigen) Lösungen der Doppelsalze und vor allem auch die Schwefelwasserstofffiltrate in ihrer Farbe von den Lösungen der bezüglichen Chromchloridhydrate nicht zu unterscheiden. Wir werden daher den Schlufs ziehen dürfen, dafs die Weinlandschen Salze in ihren positiven Bestandteilen denselben konstitutionellen Unterschied aufweisen werden, wie das graublaue und grüne Chromchloridhydrat. Nach Werner und Gubser[1] sind nun die letzteren, $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ (graublaues Salz) und $\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl + 2H_2O$ (grünes Salz) zu formulieren, indem in der wässerigen Lösung des grau-blauen Salzes sich sämtliche Chloratome als Ionen verhalten, in der des grünen Salzes nur ein Chloratom. Die violette Chromchloridhydratlösung (aus dem graublauen Chlorid) enthält demnach die Ionen $[Cr(OH_2)_6]^{\cdots}$, die grüne die chlorhaltigen $[Cr(OH_2)_4Cl_2]^{\cdot}$. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dafs in Betreff der Zahl der in den beiden Ionenarten vorhandenen Wassermoleküle eine gewisse Unsicherheit herrscht. Die angegeben Zahlen 6 und 4 geben nur die kleinste Zahl von Wassermolekülen an, welche nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Werner unbedingt in den Ionen vorhanden sein mufs, ob aber nicht in Wirklichkeit die Ionen noch wasserreicher sind, läfst sich nach den bisher zur Verfügung stehenden Methoden nicht entscheiden.

Unter Berücksichtigung dieser Erörterungen werden wir also in dem grauvioletten Weinlandschen Salz das komplexe Chromion $[Cr(OH_2)_6]$, in dem grünen das Ion $[Cr(OH_2)_4Cl_2]$ annehmen und die Salze schreiben:

$$\underset{\text{(violettes Salz)}}{[SbCl_6]_3[Cr(OH_2)_6] + 7H_2O}\,^{2} \qquad \underset{\text{(grünes Salz)}}{[SbCl_6][Cr(OH_2)_4Cl_2] + 6H_2O},$$

wobei über die Bindungsweise der restierenden 7 bezw. 6 H_2O nichts ausgesagt werden kann. **Wesentlich** an den Konstitutionsformeln ist, dafs in dem violetten Salz die Chloratome sich sämtlich im negativen Radikal befinden, dagegen im grünen Salz auf beide Radikale verteilt sind. Das grüne Antimonpentachloridsalz ist nunmehr der dritte bekannte Repräsentant der Salze des Dichlorotetra-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1579.

[2] Es ist wohl denkbar, dafs der Gesamtwassergehalt des violetten Salzes nicht 13, sondern $12H_2O$ beträgt (wie bei den Alaunen); die analytischen Daten sind bei Salzen mit 12 oder $13H_2O$ nur wenig von einander verschieden.

quochroms, von denen bisher nur das Chlorid und das Tetranitritodiamminkobaltit aufgefunden waren. Für die Ionenspaltung der beiden Weinlandschen Salze in wässeriger Lösung erhält man naturgemäfs folgendes Bild:[1]

$$[SbCl_6]_3[Cr(OH_2)_6] \longrightarrow 3[SbCl_6]' + [Cr(OH_2)_6]'''$$
$$[SbCl_6][Cr(OH_2)_4Cl_2] \longrightarrow [SbCl_6]' + [Cr(OH_2)_4Cl_2]',$$

welches klar erkennen läfst, warum die Lösung des ersteren Salzes violett, die des zweiten grün gefärbt ist. Leiten wir in die Lösungen Schwefelwasserstoff ein, so haben wir in beiden Fällen die Reaktion:

$$2[SbCl_6]' + 5H_2S = Sb_2S_5 + 10H' + 12Cl',$$

wonach also in der violetten Lösung neben H'- und Cl'-Ionen $[Cr(OH_2)_6]'''$, in der grünen neben H'- und Cl'-Ionen $[Cr(OH_2)_4Cl_2]'$ zurückbleiben. Die Schwefelwasserstofffiltrate müfsten also mit einer salzsäurehaltigen Lösung der bezüglichen Chromchloridhydrate identisch sein, was ja, wie schon oben erwähnt, in Betreff der Farbe in der Tat der Fall ist. Weiterhin sollten aber in dem violetten Filtrat mit den Ionen $[Cr(OH_2)_6]$ sich sämtliche Chloratome als Ionen verhalten, in dem grünen mit den Ionen $[Cr(OH_2)_4Cl_2]$ dagegen nur ein bestimmter Bruchteil, so dafs im letzteren Falle durch Silbernitrat bei schnellem Arbeiten nur ein Teil des Chlors als Chlorsilber ausgefällt werden sollte. Die daraufhin angestellten Versuche haben diesen Schlufs in der Tat bestätigt. Quantitativ liefs sich aber die Zahl der komplex gebundenen Cl-Atome nicht bestimmen, da, wie Werner und Gubser gezeigt haben, das Ion $[Cr(OH_2)_4Cl_2]'$ in wässeriger Lösung allmählich in $[Cr(OH_2)_6]'''$ übergeht und man daher gut stimmende Zahlen bei den partiellen Fällungen nur dann erhält, wenn man möglichst schnell bei 0° arbeitet, was natürlich nicht durchführbar ist, wenn man zuerst Schwefelwasserstoff einleiten mufs.

Durch diese Betrachtungen ist vor allem gezeigt worden, dafs das grüne Chromchlorid-Antimonpentachloriddoppelsalz sich nicht von der Orthochlorantimonsäure $[SbCl_8]H_3$ ableitet. Weinland und Feige rechnen zu diesem Typus aufserdem noch das dem grünen Chromsalz entsprechende Eisensalz $FeCl_3 . SbCl_5 . 8H_2O = (SbCl_8)Fe + 8H_2O$. Letzteres formuliert man aber analog

[1] Die $[SbCl_6]$-Ionen werden natürlich bald der Hydrolyse unterliegen, welcher Vorgang durch HCl-Zusatz eingeschränkt werden kann.

dem Chromsalz wohl besser: $[SbCl_6][Fe(OH_2)_4Cl_2] + 4H_2O$, oder, da die Bindungsweise der OH_2-Moleküle in diesem Falle ja ganz unbekannt ist: $[SbCl_6][FeCl_2] + 8H_2O$. Ebenso läfst sich das Magnesiumsalz $SbCl_5.MgCl_2.9H_2O$, statt es nach WEINLAND von der Säure $[SbCl_7]H_2$ abzuleiten, auf die Formel: $[SbCl_6][Mg(OH_2)_5Cl] + 4H_2O$ oder hypothesenfreier $[SbCl_6][MgCl] + 9H_2O$ bringen. Nun wird es in den letzteren beiden Fällen sehr schwer sein, exakte Beweise für diese Ansicht beizubringen. Jedenfalls liegen bisher noch keine triftigen Gründe vor zur Aufstellung der Doppelsalztypen $[SbCl_7]M_2^I$ und $[SbCl_8]M_3^I$. Der bei weitem gröfste Teil der bisher bekannt gewordenen Chlorosalze mit fünfwertigem Antimon läfst sich ganz ungezwungen auf den WERNERschen Grenztypus $[SbCl_6]M^I$ zurückführen. Das Vorkommen eines höheren Typus würde nur dann einwandsfrei begründet sein, falls es gelänge, Alkalisalze desselben oder Salze mit alkaliähnlichen einwertigen Radikalen darzustellen, da dann die oben erörterte Unsicherheit in Betreff der Formulierung wegfällt.

In dem grünen WEINLANDschen Salz liegt wohl der einzige bisher sicher bewiesene Repräsentant derjenigen Halogenosalze vor, bei denen die Halogenatome auf das positive und negative Radikal verteilt sind, doch werden sicherlich noch manche Beispiele gefunden werden, je mehr man Halogenosalze studiert, die aus zwei oder mehr Halogeniden mehrwertiger Elemente zusammengesetzt sind. Bei den bekannten Beziehungen zwischen Halogenosalzen einerseits und den Metalliaken und Sauerstoffsalzen andererseits fragt es sich nun, ob auch zu dieser neuen Klasse von Doppelchloriden Analoga unter den Repräsentanten der letzterwähnten Körperklassen existieren. Das ist in der Tat der Fall. Es gibt zahlreiche ammoniakhaltige komplexe Halogenosalze, von fest bewiesener Konstitution, deren Halogenatome auf die beiden ionogenen Radikale verteilt sind. Die grofse Analogie im Aufbau des grünen Doppelsalzes $\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right][SbCl_6]$ und der folgenden Kobaltiake und Chromiake fällt sofort ins Auge:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right][AuCl_4]; \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]_2[HgCl_4]; \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]_2[PtCl_6];$$

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right][PtCl_6]; \quad \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right][PtCl_6]; \quad \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\OH_2\\Cl\end{matrix}\right][PtCl_6].$$

Von den Sauerstoffsalzen wären diejenigen in Parallele mit den oben erörterten Chlorosalzen zu stellen, deren Sauerstoffatome auf das positive und negative Radikal verteilt sind. Sie sind in grofser Zahl bekannt; hierher gehören unter anderen die Uranylsalze und die neuerdings von KOPPEL genaner untersuchten Vanadylsalze von Oxosäuren. Vernachlässigen wir der Einfachheit halber in den einzelnen Formeln die Bindung der Wassermoleküle, die ja ohnehin bei den Sauerstoffsalzen noch nicht bekannt ist, so tritt die Analogie zwischen:

$$[CrCl_2][SbCl_6] + 10H_2O \text{ und}$$
$$[UrO_2][SO_4] + 3H_2O \text{ bezw. } [VO][SO_4] + 6.5H_2O$$

klar hervor. Wie bei der Vereinigung der Chloride $CrCl_3$ und $SbCl_5$ nur ein Cl-Atom von $CrCl_3$ am Aufbau des negativen komplexen Radikals $[SbCl_6]$ teilnimmt, so bei der Vereinigung der Oxyde UrO_3 und SO_3 nur ein Sauerstoffatom von UrO_3, und bei der von VO_2 mit SO_3 nur ein Sauerstoffatom von VO_2, um den negativen Komplex $[SO_4]$ zu bilden.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, Juli 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1903.

Beiträge zur Kenntnis des Ozons.

Von

Leopold Gräfenberg.

Mit 3 Figuren im Text.

Als Schönbein im Jahre 1839 seine ersten Mitteilungen über das Ozon machte, wurde das Interesse der Chemiker für diesen Körper und seine Erforschung in hohem Maſse geweckt, wovon eine fast unübersehbare Literatur Zeugnis ablegt. Schönbein selbst gab bereits in seiner ersten Mitteilung zwei Bildungsweisen des Ozons an, die auch heute noch bei der Darstellung des Ozons fast ausnahmslos in Frage kommen, nämlich die Elektrolyse des Wassers und die dunkle elektrische Entladung. Eine ganze Reihe anderer Bildungsweisen wurden im weiteren Verlaufe vom Entdecker selbst und von anderen Forschern aufgefunden. Diese letzteren haben indes ein ausschlieſslich theoretisches Interesse, da sie Ozon nur in geringen Mengen entstehen lassen, sie dürften jedoch geeignet sein, allgemeine Gesichtspunkte für die Kenntnis der Ozonbildung zu liefern.

Das Ozon unterscheidet sich bekanntlich von dem gewöhnlichen molekularen Sauerstoff durch einen gröſseren Energiegehalt, der nach Berthelot [1] 29 600 Cal. beträgt.

Nach der Art, wie wir diese Energie zuführen, können wir die Bildungsweisen des Ozons in zwei Klassen einteilen. In der einen wird molekularer Sauerstoff durch Energiezufuhr in Ozon übergeführt, in der anderen wird Ozon direkt aus wässerigen Lösungen entwickelt. Die Methoden der ersten Klasse können wir als physikalische, die der zweiten als chemische Methoden charakterisieren,

[1] *Ann. Chim. Phys.* [5] **10** (1876), 162.

da im letzteren Falle die Energie in Form chemischer Energie zugeführt wird.

Zu den physikalischen Methoden der Ozonbildung wären somit zu rechnen die durch:

1. die dunkle elektrische Entladung [1],
2. die Wärme; Troost und Hautefeuille [2] konnten nachweisen, dafs bei 1300—1400° aus inaktivem Sauerstoff Ozon entsteht [3],
3. die Becquerelstrahlen, welche nach den Versuchen der Curies [4] gleichfalls ozonisierend wirken,
4. die Phosphorescenz des Phosphors [5], deren ozonisierende Wirkung wahrscheinlich auch physikalischer Natur ist.

Zu den chemischen Methoden gehören die Ozonbildung durch:

1. die Elektrolyse einiger Säuren und ihrer Salze [6],
2. eine Reihe Oxydationsmittel, welche aus Säuren ozonisierten Sauerstoff entwickeln:
   a) Fluor [7],
   b) Silbersuperoxyd [8],
   c) Bleisuperoxyd [9],
   d) Wasserstoffsuperoxyd [10] und seine Salze [11],
   e) Überschwefelsäure [12] und ihre Salze,
   f) Überkohlensäure und ihre Salze [13].

Bei dieser Einteilung sind diejenigen Reaktionen unberücksichtigt geblieben, bei denen die Ozonbildung noch umstritten ist.

---

[1] Ber. üb. die Verhandlgn. der naturf. Ges. in Basel IV, S. 58 ff.

[2] *Compt. rend.* **84** (1877), 946.

[3] Siehe Brunck, *Z. anorg. Chem.* **10** (1895), 222.

[4] *Compt. rend.* **129** (1899), 823.

[5] Schönbein, Ber. üb. die Verhandlgn. d. naturf. Ges. in Basel, VI, S. 169.

[6] Schönbein, ebend., IV, S. 58.

[7] Moissan, *Compt. rend.* **129** (1899), 370—73; *Bull. Soc. Chim.* [3] **23** (1899). S. die Monographie: Das Fluor und seine Verbindungen; deutsch von Zettel, Berlin 1900, S. 129.

[8] Schönbein l. c.

[9] Schönbein l. c.

[10] Riche, *Bull. Soc. Chim.* **1860**, 178.

[11] Carl Arnold u. Curt Mentzel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2902.

[12] Baeyer und Villinger, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 855.

[13] Arnold u. Mentzel, l. c.

Für die praktische Darstellung des Ozons kommt von den Reaktionen der ersten Klasse nur die unter 1. genannte Bildungsweise durch dunkle elektrische Entladungen in Betracht. Auf diesem Wege erhält man unter den günstigsten Bedingungen ein Ozon bis zu 14 %.

Von den chemischen Methoden der Ozondarstellung findet ausschliefslich die Elektrolyse der Schwefelsäure praktische Verwendung, wenigstens ist lediglich dieser Fall bis jetzt eingehender untersucht [1]. Nach TARGETTI liefert eine Schwefelsäure von 20° Bé. bei der Elektrolyse unter den günstigsten Bedingungen ein Ozon-Sauerstoffgemisch bis zu 9 % Ozon. Daneben verdient noch eine zweite Methode dieser Klasse besonderes Interesse, die allerdings wegen ihrer Kostspieligkeit und verhältnismäfsigen Schwierigkeit eine praktische Anwendung vorläufig noch nicht gefunden hat.

Als es MOISSAN im Jahre 1886 nach langjährigen mühsamen Versuchen gelungen war, durch Elektrolyse wasserfreier Flufssäure, welche mit Fluorkalium leitend gemacht war, Fluor in Freiheit zu setzen, fand er, dafs dieser Körper Wasser unter Entwickelung ozonisierten Sauerstoffes zersetzt [2]. Später hat MOISSAN diese Reaktion auch quantitativ verfolgt [3] und gefunden, dafs bei 8° ein Ozon-Sauerstoffgemisch von mehr als 21 Gewichtsprozent resultiert. Eine derartige Ozonkonzentration ist bislang auf keinem anderen direkten Wege erreicht worden; wohl aber hat LADENBURG [4] indirekt durch fraktionierte Destillation fast reines Ozon von 86,16 Gewichtsprozent dargestellt.

Es ist bereits lange bekannt [5], dafs auch bei der Elektrolyse der Fluorwasserstoffsäure und ihrer Salze Ozon entsteht. Herr Prof. NERNST hat schon vor einer Reihe von Jahren darauf hingewiesen, dafs es vielleicht auf diesem Wege gelingen möchte, Ozon in hoher Konzentration praktisch darzustellen. Der Vorgang wäre in diesem Falle so zu denken, dafs das primär ausgeschiedene Fluor sekundär Wasser unter Ozonbildung zersetzt [6]. Nach dem oben angeführten

---

[1] SORET, *Compt. rend.* **56** (1863), 390; TARGETTI, *Nuovo Cim.* [4] **10** (1899), 360—65.

[2] MOISSAN, *Compt. rend.* **102** (1886), 1543.

[3] MOISSAN, *Compt. rend.* **129** (1899), 570.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 2508.

[5] GORE, *Soc. Proc. Lond.* **17** (1869), 256.

[6] NERNST, Über die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie. Vortrag gehalten auf der 73. Naturforscherversammlung zu Hamburg. Göttingen 1901, S. 12.

Versuche von Moissan wäre a priori zu erwarten, dafs auch bei der Elektrolyse der Flufssäure ein höher prozentiges Ozon entstünde. In dieser Erwartung wurde die nachstehende Untersuchung unternommen, welche bereits im Wintersemester 1900 begonnen wurde.

Versuchsanordnung.

Bei der Apparatur traten von vornherein, wie es bei so äufserst aggressiven Agentien wie Flufssäure und Ozon zu erwarten war, bedeutende Schwierigkeiten auf[1]. Glas und Porzellan scheiden eo ipso aus. Von Metallen kommen nur Gold und Platin in Betracht.

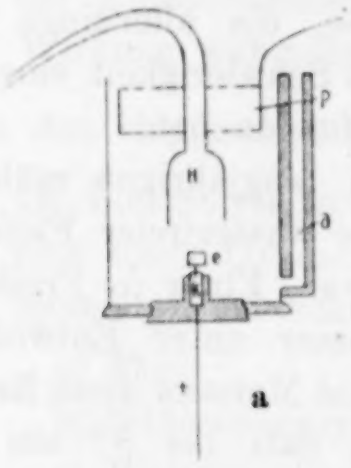


Fig. 1.

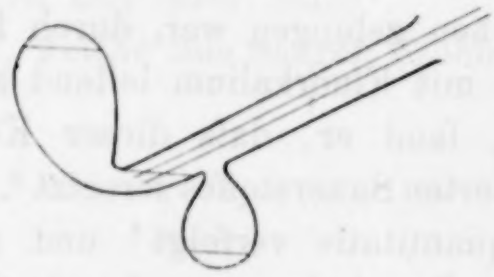


Fig. 2.

Aber auch ihre Verwendung würde Schwierigkeiten in der isolierten Einführung der Elektroden ergeben[2].

Nach längeren Versuchen ging ich zu folgendem Apparat über (Fig. 1). Ein Messingrohr von 6 cm Weite und 9 cm Höhe wurde innen mit Wachs bekleidet und mit einem Boden aus Hartgummi verschraubt. In die Mitte dieses Bodens war ein Hartgummideckel von 2 cm Durchmesser einschraubbar. Dieser Deckel hatte an seiner Innenseite einen kleinen Hartgummiansatz, in welchen ein Platinkölbchen *K* eingepafst war, dessen drahtförmiger Fortsatz *a* durch den Deckel nach aufsen führte. Das Platinkölbchen diente zur Aufnahme der Elektroden *e*, welche in eine in dem Kölbchen befindliche zylinderförmige Vertiefung eingesetzt werden konnten. Nach dem Einsetzen der Elektrode wurde der sichtbare Teil des Kölbchens mit Marineleim überzogen, und ich hatte so eine Elek-

[1] Siehe Pauli, Beiträge zur Elektrolyse der Alkalibromide und Fluoride. Inaug.-Diss., Berlin 1897.

[2] Ausführlichere Angaben finden sich in meiner Dissertation: „Beiträge zur Kenntnis des Ozons", Göttingen 1903.

trode von gut definierbarer Oberfläche. Als Kathode diente ein Platinblech *P*. Zum Fortleiten des Anodengases diente eine Haube aus Platin, *H*, deren äufsere Seite, um Zwischenleitung zu vermeiden, mit Wachs überzogen war.

Das Anodengas wurde in einer Vorlage von der Form Figur 2 aufgefangen, deren Wirkungsweise aus der Figur ersichtlich ist. Die Vorlage bietet den grofsen Vorteil, dafs das eintretende Gas immer unter demselben Flüssigkeitsdrucke steht, sodafs es völlig gleichmäfsig hineinperlt. Die Flüssigkeitsmenge ist andererseits nur wenig grösser als das Volumen des aufzufangenden Gases. In die Offnung der Vorlage war ein Glasstöpsel eingeschliffen, sodafs bei nachfolgender Titration bequem geschüttelt werden konnte.

Die Bestimmung des gebildeten Ozons geschah in der üblichen Weise durch Titration des aus Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

Das zu bestimmende Ozon wurde in die oben beschriebene Vorlage, die in jedem Falle gleiche Flüssigkeitsmengen — 200 ccm — einer neutralen, $^2/_{10}$-normalen Jodkaliumlösung enthielt, eingeleitet. Nach Beendigung des Versuches wurde die Lösung mit der berechneten Menge normaler Schwefelsäure angesäuert und mit einer etwa $^1/_{100}$-normalen Thiosulfatlösung, deren Titer von Zeit zu Zeit mit Kaliumbromat kontrolliert wurde, titriert.

Beim Einleiten des Ozons wurde in allen Fällen die bekannte Nebelbildung wahrgenommen, die nach neueren Untersuchungen von Garzarolli-Turulakh durch Jodoxyde bedingt wird [1].

Eine andere Methode, aus dem Sauerstoffdefizit bei der Volumenmessung die Menge des gebildeten Ozons zu berechnen, führte nicht zum Ziel, da sie stets zu niedrige Werte ergab. Dieser Fehler rührte daher, dafs dem Ozonsauerstoffgemisch eine beträchtliche Menge Stickstoff beigemengt war. Das Anodengas wurde in einen Sauerstoffabsorptionsapparat gebracht, welcher mit frisch bereiteter Lösung einer alkalischen Pyrogallussäure beschickt wurde. Im Mittel wurden 9.5 % des Gases nicht absorbiert. Dieser Gasrest wurde weiterhin untersucht. Kohlenoxyd wurde nur spurenweise gefunden. Das restierende Gas wurde mit elektrolytisch aus Schwefelsäure entwickeltem Sauerstoff gemischt und in einer Explosionsbürette über Quecksilber, auf dessen Kuppe 2 ccm Natronlauge

---

[1] *Monatsh. f. Chem.* **22** (1901), 955—77.

sich befanden, während mehrerer Stunden einer elektrischen Entladung ausgesetzt. Die Natronlauge ergab mit Diphenylaminschwefelsäure eine tiefe Blaufärbung infolge gebildeter Salpetersäure resp. salpetriger Säure. Das in der Explosionsbürette verbliebene Gas wurde von der alkalischen Pyrogalluslösung vollständig absorbiert.

Woher dieser Stickstoff stammt, möchte ich nicht entscheiden. Am wahrscheinlichsten ist, dafs organische stickstoffhaltige Substanzen, welche aus den Guttaperchaflaschen oder dem den Apparat auskleidenden Bienenwachs herrühren, völlig aufgespalten sind: Ammoniak, Salpetersäure und salpetrige Säure waren in der angewandten, von MERCK bezogenen Flufssäure nicht nachzuweisen. Anorganische Substanzen waren in ihr gleichfalls nicht vorhanden.

Ausführung der Versuche. Abhängigkeit der Ozonausbeute von der Stromdichte.

Schon JEREMIN[1] und HOUZEAU[2] haben gezeigt, dafs bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser die Menge des entwickelten Ozons mit der Stromdichte zunimmt. Diese Tatsache wurde später von TARGETTI[3] durch quantitative Untersuchungen bestätigt. TARGETTI fand, dafs die Ozonkonzentration in dem anodisch durch Elektrolyse von Schwefelsäure erhaltenen Gasgemisch mit der Stromdichte, jedoch nicht proportional derselben zunimmt. Ganz analoge Resultate ergaben sich auch bei der Elektrolyse der Flufssäure.

Reine 40 %ige Fluorwasserstoffsäure wurde der Elektrolyse unterworfen. Die zur Verfügung stehende Batterie gestattete Spannungen von 2 bis 14 und 72 Volt anzulegen.

Die Spannung an den Elektroden wurde mit einem Voltmeter gemessen, welches eine Ablesung von $^1/_{10}$ Volt gestattete. Die Spannung an der Anode wurde in der Weise ermittelt, dafs an dem Apparat Fig. 1 ein Ansatzrohr *a* angebracht wurde, welches durch jeweiliges Eintauchen eines Wollfadens mit einer Normalsauerstoffelektrode in Verbindung gesetzt wurde. Die Messung geschah nach der Kompensationsmethode und ergab für die betrachteten Fälle einen Mittelwert von 1.98 Volt. Während der Versuchsdauer wurde der von einem empfindlichen Ampèremeter angezeigte Strom durch

---

[1] *Compt. rend.* **38** (1854), 391.
[2] *Compt. rend.* **43** (1856), 37.
[3] l. c.

Regulierung eines Vorschaltwiderstandes nach Möglichkeit konstant gehalten. Eine Änderung der Stromstärke während der Versuchsdauer trat übrigens nur äufserst selten ein. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilberthermometer gemessen, welches durch einen dünnen Überzug von Bienenwachs gegen den Angriff der Flufssäure geschützt war. Die Tabelle enthält die Mittelwerte aus Anfangs- und Endtemperaturen, die in den einzelnen Versuchen um höchstens 3° differierten.

Durch Messung der Zeit und der Stromstärke ergab sich die Gewichtsmenge des in Summa gebildeten Sauerstoffs, die Titration ergab das Gewicht des gebildeten Ozons, sodafs die erhaltenen Resultate Gewichtsprozente darstellen.

Die Elektroden bestanden aus Platin.

Der Versuch ging in jedem Falle zunächst eine Zeitlang blind, um das Entwickelungsrohr vollständig und gleichmäfsig mit dem Anodengase zu füllen.

Tabelle 1.

	1.	2.	3.	4.	5.
Dichte pro 100 mm²	1.562	3.124	4.687	6.248	7.812
Stromstärke in Amp.	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Elektrodenspannung in Volt	4.0	4.5	7.0	9.0	9.4
Temperatur in ° C. (Mittelwerte)	11.7	11.6	12.1	13.5	15.0
Ozongehalt in Gew.-Proz.	0.704	1.43	2.03	4.54	5.14

Anodengröfse: 4 × 4 mm².

Tabelle 2.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Dichte pro 100 mm²	0.781	1.562	2.344	3.124	4.687	6.248
Stromstärke in Amp.	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
Elektrodenspannung in Volt	3.9	4.5	6.5	8.0	8.7	10.0
Temperatur in ° C. (Mittelwert)	10.7	10.7	11.6	12.1	16.25	17.5
Ozongehalt in Gew.-Proz.	1.07	1.38	1.49	2.05	2.23	2.68

Anodengröfse: 4 × 8 mm².

Eine dritte Anode von der Gröfse 8×16 qmm ergab:

Dichte	1.562
Stromstärke . .	4.0 Amp.
Spannung . . .	6.0 Volt
Temperatur . .	16.0°
Ozongehalt . .	2.94 %

Wie die Tabellen 1 und 2 zeigen, nimmt der Ozongehalt bei jeder Messungsreihe mit der Stromdichte zu, und zwar anfangs schneller. Wenn man indes beide Reihen kombiniert, so hört auch diese Gesetzmäfsigkeit auf. Es zeigt sich vielmehr, jedoch nicht ausnahmslos, dafs bei gleicher Stromdichte der Ozongehalt mit der Gröfse der Elektrode wächst. Vermutlich sind es Einflüsse sekundärer Natur, die mitwirken, wie lokale Erwärmung und der dadurch begünstigte Angriff der Platinanoden. Eine weitere Vergröfserung der Stromdichte erwies sich als untunlich, weil in dem Mafse, in dem die Stromdichte vergröfsert wurde, die Anoden zerfielen. In einem Versuche, bei dem ein Platindraht als Anode diente, wurde dieser in ganz kurzer Zeit völlig aufgelöst, gleichzeitig schied sich auf der Kathode Platin in schwammiger Form ab. Schon Gore[1] hat diesen Zerfall der Platinanoden bei der Elektrolyse der Flufssäure beobachtet, und Moissan hatte bei seiner Darstellung des Fluors durch Elektrolyse wasserfreier Flufssäure gleichfalls darunter zu leiden.[2] Legierungen von Platin mit Iridium und Rhodium sowie Anoden aus reinem Iridium, Rhodium und Gold zeigten sich nicht widerstandsfähiger. Reines Iridium wurde sogar noch stärker angegriffen als seine Legierung mit Platin. Bei Anwendung der Gold- und Rhodiumanoden überzogen sich diese bald mit einem braunen bezw. stahlblauen Überzug, die Lösung färbte sich durch suspendierte Teilchen blauviolett, und kathodisch entstand ein schwammiger brauner bezw. blauer Niederschlag.

Neben diesen Metallen wurden noch einige leitende Oxyde auf ihre Verwendbarkeit als Anoden untersucht. Planté[3] und später Targetti[4] haben gefunden, dafs Anoden aus Blei bezw. Bleisuperoxyd bei der Elektrolyse von Schwefelsäure die Ausbeute an Ozon

[1] *Phil. Trans.* **159** (1869), 199.
[2] Moissan, Monographie. Deutsche Ausg., S. 49.
[3] *Compt. rend.* **63**, 188.
[4] l. c.

etwa verdoppelten, eine Tatsache, die in der grofsen Überspannung des Bleisuperoxyds ihre Erklärung findet. In Flufssäure erwiesen sich auch diese Elektroden als unbrauchbar, Bleisuperoxyd ging in Lösung unter gleichzeitiger Bleiabscheidung an der Kathode. Die Verwendung von Platinoxydoxydul scheiterte von vornherein an der Schwierigkeit, haltbare Elektroden herzustellen.

Nach diesen Mifserfolgen mufste ich auf die weitere Verfolgung der gestellten Aufgabe verzichten. Es wurden dann noch einige Versuche angestellt, deren Resultate gleichfalls mit den in Schwefelsäure erhaltenen analog waren, aber keine Aussicht boten, auf diesem Wege Ozon in gröfserer Konzentration darzustellen. Mit Abnahme der Konzentration des Fluorwasserstoffs sank auch der Ozongehalt, wie es HOFFMANN[1] für den Fall der Schwefelsäure gezeigt hat. Ob auch hier ein Maximum der Ozonausbeute bei einer bestimmten Konzentration vorhanden ist, konnte ich nicht entscheiden. Bis zu einem Gehalte von 40% Fluorwasserstoff, dem Gehalte der käuflichen Säure, war jedoch keins zu konstatieren.

Die Temperatur ist natürlich auch hier von grofsem Einflusse, wie es SORET[2] für den Fall der Schwefelsäure gezeigt hat.

Die Ausbeute ist somit im ganzen nicht viel günstiger wie bei der Elektrolyse der Schwefelsäure. TARGETTI[3] fand hier bei Anwendung von Bleisuperoxydelektroden 5.2% Ozon, die er durch Einblasen von Luft an die Anode bis auf 9.0% steigerte. In unserem Falle ergaben sich im Maximum 5.14% ohne Einblasen von Luft. Das Einblasen von Luft wirkt auch hier in günstigem Sinne, wie Versuche mehr qualitativer Natur zeigten. Eine wesentlichere Steigerung läfst sich jedoch auch so nicht erzielen, und es erscheint verwunderlich, dafs die bei der direkten Einwirkung von Fluor auf Wasser erzielte Ausbeute sich auf diesem Wege nicht erreichen läfst. Folgende Punkte dürften hierfür von Bedeutung sein. Das geringe Leitvermögen der Flufssäure und die dadurch bedingte lokale Erwärmung an der Elektrode begünstigt den Zerfall des gebildeten Ozons. Sodann wirkt das primär entstandene Fluor nicht nur auf das Wasser ein, sondern auch auf das Elektrodenmaterial, durch die Erwärmung begünstigt. Denn der Angriff fand stets an den Ecken und Kanten der Elektroden, d. h. an Orten gröfster Stromdichte und damit auch gröfster Erwärmung statt. Es

[1] *Pogg. Ann.* **132**, 607.
[2] *Pogg. Ann.* **118** (1863), 618.
[3] l. c.

läge daher nahe, bei sehr tiefen Temperaturen diese Versuche fortzusetzen, da dann möglicherweise die Einwirkung des Fluors auf das Elektrodenmaterial aufhört.

Ein durch das andauerde Einatmen der Flufssäuredämpfe, gegen die auch eine Atmungsmaske nicht schützte, entstandenes Halsleiden zwang mich indes, weitere Versuche aufzugeben.

Über das Potential des Ozons.

Im Verlaufe der vorstehenden Untersuchungen fand ich Gelegenheit, mich eingehender mit der Natur des Ozons zu beschäftigen.

Eine ausführliche Zusammenstellung aller das Ozon betreffenden Arbeiten bis zum Jahre 1879 findet sich in C. Englers historisch-kritischen Studien über das Ozon (Halle 1879). Die Unmöglichkeit Ozon in reinem Zustande darzustellen, sowie die mangelhafte physikalisch-chemische Untersuchung, welche diesem Körper zu teil geworden, und die gerade die Kenntnis allotroper und polymerer Zustände gefördert hat, bedingt, dafs Ergebnisse quantitativer Natur in nur geringer Anzahl vorliegen. Die Molekulargewichtsbestimmung Soret's[1] ist in neuerer Zeit von Ladenburg[2] kontrolliert und bestätigt. Die Frage nach der Löslichkeit des Ozons im Wasser, mit der sich Carius,[3] Schöne[4] u. a. beschäftigten, ist auch heute noch nicht endgültig gelöst. Die übrigen Untersuchungen beziehen sich fast ausnahmslos auf die Bildungswärme des Ozons. Die Messungen selbst stimmen jedoch untereinander so wenig überein, dafs auch dieser Punkt noch nicht aufgeklärt ist.

Durch thermochemische Messungen allein ist man, wie wir wissen, nicht im stande, die chemische Affinität eines Körpers zahlenmäfsig auszudrücken. Wie in vielen anderen Fällen, so erweist sich auch hier die Messung des elektrochemischen Potentials als die einfachste und zuverlässigste Methode.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [4] **7** (1865), 113.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1898), 2508.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1872**, 520.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1873**, 1224.

Diese Messungen können in zweierlei Weise ausgeführt werden: einmal durch Bestimmung des zur Ozonbildung genügenden Mindestpotentials und sodann durch Messung der elektromotorischen Kraft des Ozons. Während die letztere direkt zugängig ist, bietet die Bestimmung des Mindestpotentials auf elektrolytischem Wege insofern Schwierigkeiten, als sich hier die Gasentwickelung als solche nicht tief genug herabdrücken läfst; hier mufste eine Bestimmung auf chemischem Wege eintreten.

I. Bestimmung des Ozonpotentials auf chemischem Wege.

Prinzipiell könnte jede der schon im ersten Teil angeführten Reaktionen, bei denen Ozon entsteht, zur Potentialbestimmung benutzt werden, allerdings mufs das Potential des in Anwendung kommenden Oxydationsmittels bei verschiedenen Säurekonzentrationen bekannt sein. Man hat dann nur die Säurekonzentration zu bestimmen, bei der noch Ozon entsteht, und hat damit das Potential des Ozons wenigstens mit grofser Annäherung. Von den erwähnten Reaktionen erschien mir die zwischen Bleisuperoxyd und Schwefelsäure am geeignetsten, da durch die Messungen von Dolezalek[1] das Bleisuperoxydpotential in seiner Abhängigkeit von der Säurekonzentration bekannt ist.

Die Ausführung dieser Versuche gestaltete sich von vornherein nicht so glatt, wie ich erwartet hatte. Bleisuperoxyd entwickelt zwar in konzentrierter Schwefelsäure ozonisierten Sauerstoff, in verdünnter Säure findet jedoch überhaupt keine Gasentwickelung statt, selbst nicht beim Aufkochen der Lösung oder im Vakuum. Ich mufste mich also zunächst nach einem geeigneten Katalysator umsehen, der auch mit verdünnter Säure Gasentwickelung bewirkt. Einen solchen fand ich schliefslich im Kobaltsulfat, welches wie alle Kobaltsalze Sauerstoffentwickelung beschleunigt. Reines Bleisuperoxyd wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Bei Gegenwart von Kobaltsulfat entwickelte sich beim Kochen in reichlichen Mengen Sauerstoff, welcher einen glühenden Span entzündete. Ein weiteres Hindernis bot der anfängliche Mangel eines geeigneten Reagens zum Nachweis des Ozons. Die Jodzinkstärke ist zwar ein äufserst empfindliches oder gar das empfindlichste Reagens auf Ozon, sie reagiert jedoch auch mit anderen Oxydationsmitteln, wie Chlor, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. in derselben Weise. In diesem

[1] Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle 1901, S. 42.

Falle mufste ich daher von ihrer Verwendung Abstand nehmen. Ich fand nämlich, indem ich die mit dem Sauerstoff entweichenden Wasserdämpfe auffing und kondensierte, Wasserstoffsuperoxyd in dem Kondensat, wie ich mit Titanschwefelsäure zeigen konnte. Die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds ist vermutlich auf eine Autoxydation des Kobaltsalzes zurückzuführen, da wenigstens bis jetzt kein Fall bekannt ist, bei dem durch ein ozonides Oxydationsmittel — und ein solches ist das Bleisuperoxyd — Wasserstoffsuperoxyd gebildet wäre.[1]

Ich mufste daher ein organisches Reagens wählen, welches mit Ozon reagiert, ohne durch gleichzeitig vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd verändert zu werden. Nach den Untersuchungen von Arnold und Mentzel[2] wird diese Bedingung durch das Tetramethyl-p-p′-diamido-Diphenylmethan erfüllt, welches zumal in essigsaurer Lösung in seiner Empfindlichkeit der Jodzinkstärke gleichkommt.

Chemisch reines, von Merk bezogenes Bleisuperoxyd wurde in einem Reagenzrohr mit reiner Schwefelsäure von bekannter Dichte unter Zusatz von wenig reinem festem Kobaltsulfat zusammengebracht. Das Röhrchen war durch einen eingeschliffenen Deckel mit Ableitungsrohr verschlossen, letzteres mit einer Kühlschlange umgeben. Das Gemisch wurde ins Sieden gebracht, und das entweichende Gas mit der essigsauren Lösung des Reagens auf Ozongehalt geprüft.

Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt. Die den jeweiligen Säuredichten entsprechenden Potentiale des Bleisuperoxyds sind durch graphische Interpolation aus den Dolezalek gefundenen Werten ermittelt.

Nr.	Säuredichte	zugehörige Spannung PbO_2-H_2 in Volt	Ozongehalt
1	1.447		O_3
2	1.365	1.769	O_3
3	1.333	1.753	O_3
4	1.313	1.743	O_3
5	1.301	1.737	O_3
6	1.294	1.732	kein O_3
7	1.285	1.724	kein O_3
8	1.033		kein O_3

[1] Vergl. Bornemann, *Z. anorg. Chem.* **34**, 1 ff.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 1325.

In den Versuchen 1 und 2 war das Ozon noch durch den Geruch wahrnehmbar; Sauerstoff wurde in allen Fällen entwickelt.

Es ist somit ein Mindestpotential von 1.735 Volt notwendig, um aus einer zehnfach normalen Schwefelsäure Ozon zu entwickeln. Die Ozonbildung ist also lediglich abhängig von dem Potential des fraglichen Oxydationsmittels, ist dieses gröfser als 1.735 Volt, so entsteht Ozon, im anderen Falle nur Sauerstoff. Diese Bestimmung ist naturgemäfs nur eine angenäherte.

Umgekehrt könnte man beispielsweise Ozon in eine Lösung von bekannter Chlorionenkonzentration einleiten und durch Verminderung dieser Konzentration den Punkt bestimmen, bei dem kein Chlor mehr in Freiheit gesetzt wird. Praktisch böte dieser Weg indes Schwierigkeiten, da kein Reagens zur Unterscheidung von Chlor und Ozon bei den in Frage stehenden niederen Konzentrationen bekannt ist. Auf ähnliche Weise scheint Luther[1] seinen Wert von 1.72 Volt (2.0 Volt absolut) für das Potential des Ozons erhalten zu haben, den er, wie er angibt, aus chemischem Verhalten geschätzt hat.

II. Messung der elektromotorischen Kraft.

Es wurde das Potential einer mit Ozon umspülten glatten Platinelektrode gegen Wasserstoff gemessen. Als Elektrolyt dienten Kalilauge und Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen.

In Kalilauge ergab sich für ca. 10% Ozon übereinstimmend der Wert 1.65 Volt; in Schwefelsäure stimmten die Werte weder untereinander noch mit den in Alkali erhaltenen völlig überein, lagen vielmehr etwa 0.05 Volt tiefer.

Dieser Wert erfährt noch eine kleine Korrektion unter Berücksichtigung der Ozonkonzentration. Für Ozon von Atmosphärendruck ist dieser Wert noch um 0.03 Volt zu erhöhen, wie sich aus der für Gaskonzentrationsketten gültigen Formel unter Berücksichtigung der elektromotorischen Zweiwertigkeit des Ozons[2] ergibt.[3]

Hiernach berechnet sich der Wert der Ozon-Wasserstoffkette zu 1.68 Volt. Dieser Wert für das Ozonpotential steht in guter Übereinstimmung mit einer jüngst von Luther[4] veröffentlichten

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1901), 394. Anm.

[2] Vergl. hierzu Schöne, *Lieb. Ann.* **196** (1879), 239.

[3] Glaser, *Zeitschr. f. Elektroch.* **4** (1898), 355.

[4] Glaser, *Zeitschr. f. Elektroch.* **8** (1902), 645. Anm.

Messung, welche den Wert 1.62 Volt (1.90 Volt gegen ideale Tropfelektrode) ergeben hat. Auch BRAND[1] fand, wenigstens mit blanken Elektroden, den gleichen Wert 1.657 (0.978 Volt gegen eine Normalquecksilberelektrode). Seinen weiteren Berechnungen hat BRAND einen um 0.13 Volt niedrigeren Wert zu Grunde gelegt, den er mit platinierten Elektroden erhalten hat, obwohl auch er gefunden, dafs bei diesen Elektroden der Wert des Ozonpotentials von der Güte der jeweiligen Platinierung abhängig ist.[2]

Inzwischen (die im obigen wiedergegebenen Resultate wurden bereits im Dezember 1902 der philosophischen Fakultät der Georgia Augusta als Dissertation vorgelegt) erschien eine Arbeit von LUTHER und INGLIS,[3] welche sich mit demselben Gegenstande befafst.

Die Verfasser untersuchen die Abhängigkeit des Ozonpotentials von der Ozonkonzentration und stellen auf Grund ihrer Versuche für die E.M.K. des Ozons die Formel auf:

$$\pi(\mathrm{Pt}, \mathrm{O_3}) - \pi(\text{Lösung}) = \pi_{\mathrm{O}} + \frac{RT}{F} \ln \mathrm{C_{O_3}} \times \mathrm{C_H}\ \text{Volt.}$$

Sie verfuhren in der Weise, dafs sie sich eine „gesättigte" Ozonlösung herstellten, diese durch normale Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. verdünnten und nach der Potentialmessung titrierten. Zur Messung wurde ein vollständig in die Lösung eingetauchtes Platinblech mit einer Normalelektrode verglichen und auf tausendstel Volt gemessen. Bei der Verwendung gasförmigen Ozons mufs man auf eine derartige Genauigkeit verzichten.

Die erhaltenen Resultate stimmen in experimenteller Hinsicht mit den meinigen überein. Den Schlufsfolgerungen, welche die Verfasser zur Aufstellung obiger Formel führen, kann ich indes nicht beipflichten. Die Voraussetzung, welche die Verfasser ihren Folgerungen zu Grunde legen, ist die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes für das Ozon. Diese Annahme ist nun nach dem vorliegenden Tatsachenmaterial, welches durch die Verfasser in keiner Weise erweitert wird, durchaus unbewiesen. Zwar haben die Verfasser „einige Löslichkeitsversuche angestellt, die ergaben, dafs Ozon zum mindesten sehr angenähert dem HENRYschen Gesetze

---

[1] *Drudes Ann.* **7** (1902), 468.

[2] Betreffs Einzelheiten dieser Messungen vergl. meine Notiz: *Zeitschr. f. Elektrochem.* **8** (1902), 297.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 203.

folgt“, doch haben diese Versuche, wie in einer Anmerkung angegeben wird, „nur Wert als relative Zahlen“.

Vielmehr scheint die auch von den Verfassern beobachtete Tatsache, dafs „die Sättigung der wässerigen Lösung auffallend langsam erfolgt“, und dafs ferner mit Ozon behandelte Schwefelsäure ihre oxydierende Wirkung monatelang beibehält, während eine wässerige Lösung schon nach wenigen Stunden ihr Oxydationsvermögen verliert, darauf hinzuweisen, dafs das Ozon nicht dem Henryschen Gesetze folgt. Ein weiteres Bedenken dürfte darin bestehen, dafs für die elektromotorische Kraft natürlich nur die tatsächliche Beladung des Platins mafsgebend ist. Da nun Platin Ozon katalytisch zersetzt, wird man kaum in der Lage sein, über die elektromotorisch wirksame Konzentration des Ozons etwas sicheres auszusagen.

Ich möchte daher auch angesichts der Resultate von Luther und Inglis daran festhalten, dafs das Potential, mit welchem ozonisierter Sauerstoff ein Sauerstoffatom abgibt, ca. 1.68 Volt ist.

Theoretischer Teil.

A. Eine neue Theorie der Ozonbildung.

Die vorliegenden Hypothesen über die Bildungs- und Wirkungsweise des Ozons gingen sämtlich von stöchiometrischen Überlegungen aus und gipfeln in der Anschauung, dafs ein aktives Sauerstoffatom mit einem inaktiven Sauerstoffmolekül verbunden sei und dafs ersteres bei der Reaktion in Wirksamkeit trete [1]. Dafs der Hydroxylpunkt, der bekanntlich bei 1.68 Volt liegt, mit dem für das Ozonpotential gefundenen Werte zusammenfällt, bleibt durch die bestehende Theorie unerklärt.

Ich möchte im folgenden eine Auffassung entwickeln, welche gestattet, das Verhalten des Ozons von einem einheitlichen Gesichtspunkte hinreichend zu deuten.

Bei den schon wiederholt erwähnten Arbeiten über das Fluor fand Moissan [2] im Jahre 1891, dafs Wasser durch Fluor unter

---

[1] Than, *Journ. prakt. Chem.*, N. F., **1** (1870), 415. Kolbe, ebend., N. F., **7** (1873), 126. Traube, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26** (1893), 1476.

[2] l. c.

Ozonbildung zersetzt wird. Diese Zersetzung des Wassers durch das Fluor:

$$H_2O + 2Fl = 2HFl + O$$

kann, wenn man sie als Ionenreaktion auffafst, nach zwei Reaktionsgleichungen vor sich gehen:

(1) $$O'' + 2Fl = 2Fl' + O$$

(2) $$OH' + Fl = Fl' + OH.$$

Für die Zersetzung des Wassers durch Chlor könnte nur die erste Gleichung mut. mut. in Betracht kommen, da das Chlorpotential mit — 1.36 Volt unter dem der Hydroxylionen, — 1.67, aber über dem der Sauerstoffionen, — 1.1, liegt. Für Fluor hat indes auch die zweite Gleichung Gültigkeit, denn das Potential des Fluors liegt jedenfalls hoch genug [1], um auch die Hydroxylionen entladen zu können.

Da im Falle des Chlors nur Sauerstoff, in dem des Fluors auch Ozon entsteht, so liegt es nahe, sich das Ozon entstanden zu denken aus sechs Hydroxylionen, die ihre Ladung — in diesem Falle an das Fluor — abgegeben haben.

$$6OH' = O_3 + 3H_2O + 6\oplus.$$

Auch die übrigen chemischen Bildungsweisen lassen sich unter dieser Annahme recht gut erklären.

Die Ozonbildung bei der Elektrolyse ist danach von zwei Faktoren abhängig. Einmal von der Konzentration der Hydroxylionen in dem Elektrolyten.

Man kann dem Wasser, wie von KÜSTER [2] zuerst angegeben, in Analogie mit einer zweibasischen Säure, zwei Dissoziationsstufen zuschreiben, wovon bereits oben Anwendung gemacht ist.

(1) $$H_2O = 2H' + O''$$

(2) $$H_2O = H' + OH''.$$

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich aus diesen beiden Gleichungen:

---

[1] Nach WILSMORE, (*Zeitschr. phys. Chem.* **35** [1900], 310) bei −1.96 Volt.

[2] Vergl. NERNST, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** (1897), 1547.

(a) $$[H^{\cdot}]^2 \cdot [O''] = k'$$

(b) $$[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = k''$$

$$\text{oder} \quad [H^{\cdot}] = \frac{k''}{[OH']}$$

demgemäfs

$$\frac{k''^2[O'']}{[OH'']^2} = k'$$

$$\frac{[O'']}{[OH']^2} = \frac{k'}{k''^2} = K$$

d. h. die Konzentration der Sauerstoffionen ändert sich in wässerigen Lösungen quadratisch mit der der Hydroxylionen.

Für Normalalkali ist also die Konzentration der Sauerstoffionen gleich K, für Wasser, wo die Konzentration der Hydroxylionen 10^{-7} beträgt, ist die der Sauerstoffionen auf $10^{-14}\,K$ gesunken, und in normaler Säure bereits auf $10^{-28}\,K$, während hier die Hydroxylkonzentration 10^{-14} beträgt. Über die Gröfse der Konstanten K ist zur Zeit noch nichts bekannt. Es scheint indes, dafs sie nicht einen so kleinen Wert hat, wie man anzunehmen geneigt ist.

Diese Beziehung zwischen den Ionen des Wassers erklärt quantitativ die Bildung von Ozon bei der Elektrolyse. In verdünntem Alkali entsteht Ozon in so geringer Menge, dafs es mehreren Forschern entgangen ist[1]. Ich habe 1.34 fach normales Alkali bei -4^0 C. mit 0.4 bis 0.5 Amp. elektrolysiert. Die Platinanode hatte eine Oberfläche von 19.4 qmm. Das Anodengas bläute vorgelegte Jodzinkstärkelösung und nach dem Auseinandernehmen des Apparates trat ein merklicher Ozongeruch auf. In gewisser Beziehung besteht eine Analogie zwischen der Elektrolyse von Alkali und der von Flufssäure. Im letzteren Falle macht das anodisch gebildete Fluor sekundär Hydroxylionen als Ozon frei, beim Alkali entlädt das anodisch gebildete Ozon die in genügender Anzahl vorhandenen Sauerstoffionen.

$$(O_3 + 3H_2O) + 3O'' = 6OH' + \frac{3}{2}O_2$$

Danach wird auch Ozon beim Einleiten in Alkali teilweise zerstört, wie schon Schönbein[2] beobachtete, während es in Be-

[1] Osann, *Pogg. Ann.* **75** (1848), 388. Schönbein, *Jahrb. f. Chem.* **1853**, 289.

[2] Schönbein, Über die Erzeugung d. Ozons auf chem. Wege. Basel 1844, S. 110.

rührung mit Schwefelsäure lange Zeit beständig ist[1]. In Baryt und Wasser, wo die Konzentration der Sauerstoffionen weit geringer ist, wird Ozon auch nur langsam zerstört — wie Chlor aus Wasser gleichfalls nur langsam Sauerstoff entwickelt — und verschwindet schliefslich vollständig[2] unter Bildung gewöhnlichen Sauerstoffs.

Elektrolytisch wird also Ozon gebildet, wenn der Elektrolyt keine negativen Ionen in gröfserer Konzentration enthält, auf welche das gebildete Ozon sekundär einwirken könnte, das sind also solche, deren Entladungspotential unter dem des Hydroxyls, unter 1.67 Volt, liegt. So werden die wässerigen Lösungen der Halogensäuren Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff resp. ihrer Salze kein Ozon liefern, sondern beziehungsweise Chlor, Brom und Jod in Freiheit setzen. Die Elektrolyse der Flufssäure und ihrer Salze gibt dagegen Ozon. Als weitere Bedingung ergibt sich aus dem gesagten, dafs auch die Konzentration der Sauerstoffionen keine zu grofse sein darf, da auch ihr Entladungspotential weit unter dem des Hydroxyls liegt. Daher geben Ozon die Lösungen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und von den zugehörigen Salzen nur die, bei denen die Sauerstoffionen Konzentration der angeführten Bedingung genügt, die also nicht stark alkalisch reagieren. Im anderen Falle wird, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ozon und Sauerstoffionen grofs genug sein, um das Freiwerden des ersteren völlig zu verhindern.

Als letzte Bedingung für die Ozonbildung kommt schliefslich noch hinzu, dafs keine oxydierbaren Kationen vorhanden sein oder durch die Elektrolyse entstehen dürfen, da auch auf diese Ozon, sich zersetzend, einwirken würde. Daher geben die Lösungen der Ferro-, Stanno-, Merkuro- und Cuprosalze bei der Elektrolyse kein Ozon, dagegen hat man Ozonbildung nachgewiesen in den wässerigen Lösungen von Zinksulfat[3], salpetersaurem Wismut[4], Kaliumpermanganat[5] u. a.

An Stelle des elektrischen Potentials, welches in den besprochenen Fällen die Abscheidung der hier in Frage kommenden

---

[1] v. Babo und Gmelin-Kraut 1872 I_2, S. 26. Soret, *Pogg. Ann.* **121** (1864), 268. Brunck, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 1842.

[2] Andrews, *Pogg. Ann.* **98**, 452. Tait, ebend. **112**, 252. Soret, ebend. **121**, 272 u. a.

[3] Böttger, *Polyt. Notizbl.* **25**, 320. Osann, *Journ. prakt. Chem.* **61**, 500.

[4] Ebendaselbst.

[5] Donovar und Gardner, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1** (1894), 367.

Anionen bewirkt, können auch solche Oxydationsmittel verwandt werden, bei denen die Tendenz, negative Ionen zu bilden, gröfser ist als beim Ozon. Diese Tendenz wird ausgedrückt durch das chemische Potential oder das diesem äquivalente und der Messung zugängliche elektrische Potential. Es ist daher zu erwarten, dafs in allen Fällen, in denen Oxydationsmittel von höherem Potential als dem der Hxdroxylionen in der fraglichen Lösung vorhanden sind, auch Ozon entsteht. Im übrigen gelten hier dieselben einschränkenden Bedingungen, wie sie für die Elektrolyse oben aufgestellt sind. Ein solches Oxydationsmittel ist das Fluor, von dem schon mehrfach gesprochen, das Bleisuperoxyd, Silbersuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, die Überschwefelsäure u. a., alle jedoch nur in höher konzentrierten Säuren, da nur hier ihr Oxydationspotential hoch genug liegt. Bei niederen Säurekonzentrationen werden umgekehrt alle diese Oxydationsmittel vom Ozon, im diesem Falle dem stärkeren, zerstört.

Es erübrigt sich, noch die im vorangegangenen entwickelte Theorie auch auf die übrigen bekannten Reaktionen des Ozons anzuwenden. Ozon ist ein starkes Oxydationsmittel und würde nach unsererer Auffassung der Klasse I in der von Ostwald [1] gegebenen Einteilung der Oxydationsmittel zuzuweisen sein. Indifferentes Ozon geht in negative Hydroxylionen über

$$(O_3 + 3H_2O) = 6OH' + 6\oplus.$$

Eine Hauptbedingung für die Oxydationsfähigkeit besteht demnach darin, das Ionen gebildet werden können, d. h. dafs Wasser zugegen ist. In der Tat wirkt Ozon nur bei Gegenwart von Wasser oxydierend. Schon Schönbein [2] hat gefunden, dafs völlig trockenes Ozon auf die Metalle Thallium, Blei, Arsen, Silber ohne Einwirkung ist, während es sie in feuchtem Zustande energisch oxydieren würde, dafs es auch auf Schwefelmetalle, Jodmetalle, Ferrocyankalium, Manganoxydul, Bleioxydsalze und selbst organische Substanzen in trockenem Zustande nicht einwirkt. Diese Beobachtungen wurden später von Marignac [3] bestätigt und erweitert. In feuchtem Zustande reagiert dagegen das Ozon bekanntlich äufserst intensiv. Sein Oxydationspotential berechnet sich nach der Nernstschen Formel zu

[1] Ostwald, Lehrbuch II, 1, S. 891.
[2] *Journ. prakt. Chem.* **95** (1866), 469.
[3] *Ann. Chim. Phys.*, III. Ser., **14**, 252

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{O_3}}{p_{OH}}$$

wo P_{O_3} die Lösungstension des Ozons und p_{OH} den osmotischen Gegendruck der Hydroxylionen bedeutet.

Für ein hohes Potential ist also mafsgebend einmal die Lösungstension oder der durch die Gleichung

$$P_{O_3} = K_3 \sqrt{p}$$

in Beziehung gebrachte[1] Gasdruck des Ozons und andererseits die Konzentration der Hydroxylionen. Das Oxydationspotential wächst somit mit der Konzentration der Wasserstoffionen.

Zu den Oxydationsvorgängen ist auch zu zählen der Zerfall des Ozons in Alkali oder Wasser. Es ist dies allerdings ein Oxydationsvorgang, der vollständig ohne Analogie sein dürfte. Ein prinzipieller Widerspruch mit dem Wesen der Oxydation liegt indes nicht vor.

Ein direkter Beweis für die Identität des Ozons und des entladenen Hydroxyls hat sich nun allerdings nicht erbringen lassen. Es handelt sich indes auch nur um eine Hypothese, die mit den Tatsachen in Übereinstimmung zu bringen ist.

Die Potentialmessungen haben für das Ozon einen Wert von 1.61 Volt ergeben. Dieser Wert von 1.68 Volt würde einer Sauerstoffelektrode von etwa 10^{20} Atmosphären entsprechen. Ob unter diesen Umständen, unter einem Drucke von 10^{20} Atmosphären gewöhnlicher Sauerstoff in Ozon übergehen würde, ist eine müfsige Frage, die sich weder nach der einen noch nach der anderen Seite entscheiden läfst.

Wenn unsere Anschauung über die stufenweise Dissoziation des Wassers richtig ist, so ergibt sich ein prinzipieller Unterschied zwischen einer Sauerstoff- und einer Ozonelektrode dahin, dafs die erstere bezüglich der O''-Ionen, die letztere bezüglich der OH''-Ionen umkehrbar ist.

B. Über die Ozonsäure.

Nach der gegebenen Anschauung bildet das Ozon ein Analogon zu dem 1878 von Berthelot[2] entdeckten Schwefelheptoxyd S_2O_7, dem Anhydrid der Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$. Dieses Heptoxyd

[1] Bose, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 713.

[2] *Compt. rend.* **86** (1878), 20.

bildete sich bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf seine Komponenten Schwefel und Sauerstoff resp. Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Eine der elektrolytischen Bildungsweise des Ozons entsprechende Darstellungsmethode ist zwar noch nicht bekannt, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dafs man durch Elektrolyse wasserfreier Schwefelsäure, falls man sie etwa durch Zusatz von Kaliumsulfat leitend machen könnte, Schwefelheptoxyd darstellen kann. Denn, wie der Isolierung des Fluors durch Elektrolyse von Flufssäure die Gegenwart von Wasser entgegenstand, so läfst sich voraussehen, dafs Schwefelheptoxyd gleichfalls bei Gegenwart von Ionen niederen Potentials als dem des zugehörigen HSO'_4, welches nach Glaser[1] bei -2.6 Volt liegt, nicht in Freiheit gesetzt werden kann.

Die Analogie zwischen diesen beiden Körpern ist auch im übrigen ziemlich weitgehend. Wie Ozon, so ist auch das Heptoxyd ein Oxydationsmittel in dem oben charakterisierten Sinne, indem es aus dem indifferenten Zustande in den Ionenzustand übergeht und zwar unter Bildung des einwertigen Ion HSO'_4. Ein solcher Oxydationsvorgang kann natürlich nur eintreten, wenn oxydierbare Körper zugegen sind, wenn also gleichzeitig positive Ladungen entstehen oder negative verschwinden können. So genügt schon Konzentration des Hydroxyls im Wasser, um diese Reaktion zu ermöglichen[2]:

$$2H_2O + S_2O_7 = 2H_2SO_4 + O.$$

Sobald jedoch durch die gebildete Schwefelsäure die Konzentration der Hydroxylionen noch mehr herabgedrückt wird, bildet sich unter Wasseraufnahme das Hydrat des Heptoxyds, die Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$. Wendet man von vornherein Schwefelsäure an, so bildet sich nur Überschwefelsäure, die man direkt durch Elektrolyse von wässeriger Schwefelsäure erhält, indem zwei HSO_4'-Ionen an der Anode zu $H_2S_2O_8$ zusammentreten[3].

In analoger Weise entsteht Ozon bei der Elektrolyse durch Zusammentreten mehrerer, in diesem Falle sechs, ihrer Ladung beraubten Anionen unter Wasseraustritt. Es ist also gewissermafsen das Anhydrid einer Säure, einer Ozonsäure. Diese Säure müfste, falls der Analogieschlufs richtig ist, auch entstehen, wenn Ozon in

---

[1] l. c.

[2] Berthelot, l. c.

[3] Elbs und Schönherr, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1** (1895), 419.

eine Lösung gebracht wird, in der die Konzentration der O-Ionen so gering ist, dafs Ozon gar nicht oder nur langsam sie entladend auf sie einwirken kann.

Den ersten Fall haben wir beim Einleiten von Ozon in eine Säure, Schwefelsäure oder Flufssäure. Ich habe Ozon in eine äquivalent normale Schwefelsäure eingeleitet und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. Weder durch mehrstündiges Durchleiten von Sauerstoff noch durch Aufkochen liefs sich die oxydierende Wirkung dieser Schwefelsäure beseitigen. Nach zwei Monaten noch wurde von ihr Jodzinkstärke stark gebläut, ohne dafs Ozongeruch wahrnehmbar war. Ich möchte bei dieser Gelegenheit hervorheben, dafs nach meinen Erfahrungen die Identifizierung des Ozons durch den Geruch, natürlich bei Abwesenheit anderer riechender Substanzen, eine fast ebenso exakte ist, als die durch Jodkalium, wenigstens wenn man sich an den Geruch des Gases gewöhnt hat.

Es ist somit auf das Vorhandensein eines Oxydationsmittels in der Schwefelsäure zu schliefsen, wie auch Brand [1] gefunden. Über die Natur dieses Oxydationsmittels kann ich nur wenig aussagen. Mit Hydroperoxyd H_2O_2 ist es nicht identisch, wie aus dem Fehlen der Titansäurereaktion hervorgeht. Platinmoor zersetzt den Körper momentan. Aceton gibt mit ihm einen krystallinischen Niederschlag. Diese Reaktion erinnert sehr an die der Caroschen Säure, welche bekanntlich mit Aceton Acetonsuperoxyd bildet [2]. Die andere für die Carosche Säure charakteristische, von Caro angegebene [3] Reaktion der Nitrobenzolbildung konnte ich nicht erzielen. Brand spricht dieses Oxydationsmittel ohne weiteres als Überschwefelsäure an. Diese Auffassung steht jedoch in Widerspruch mit unseren heutigen Anschauungen über die Bildung der Überschwefelsäure. Nach einer, wie ich glaube, von Küster zuerst ausgesprochenen Ansicht entsteht die Überschwefelsäure durch Zusammentreten zweier entladener HSO_4-Ionen. Diese Anschauung wird durch die Versuche von Elbs und Schönherr [4], sowie neuerdings von Skirrow [5] gestützt, aus denen hervorgeht, dafs die Bildung der Überschwefelsäure nicht auf einem bloßen Oxydationsvorgange beruht. Aufserdem ist das Potential des Ozons in der Schwefelsäure ein zu viel zu niedriges, um eine

[1] l. c.

[2] Beyer u. Villinger, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 125.

[3] *Zeitschr. angew. Chem.* **1898**, 845.

[4] l. c.

[5] *Z. anorg. Chem.* **33** (1902), 26 ff.

Überschwefelsäurebildung erklären zu können. Es liegt somit nahe, die Bildung einer Ozonsäure anzunehmen, über deren Zusammensetzung allerdings nichts auszusagen ist.

Falls Ozon das Anhydrid einer Säure ist, wäre zu erwarten, dafs auch beim Einleiten von Ozon in Wasser die entsprechende Säure entstünde, oder es müfste die Konzentration der O-Ionen grofs genug sein, um den Zerfall des Ozons herbeiführen zu können. Ozon ist in Wasser in geringen Mengen löslich [1], zersetzt sich aus den oben angeführten Gründen nach einiger Zeit. Ich versuchte

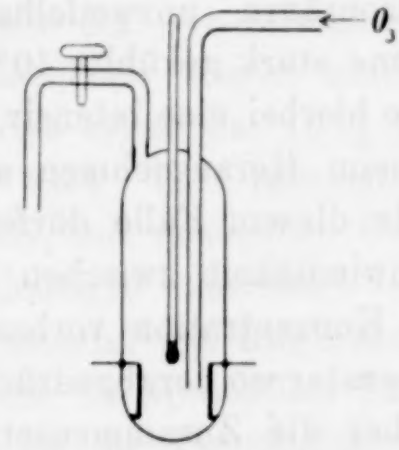


Fig. 3.

nun durch Leitfähigkeitsmessungen diese möglicherweise gebildete Säure nachzuweisen. Die Versuche wurden nach der Kohlrauschschen Methode in üblicher Weise ausgeführt. Das bei den Messungen verwandte Leitfähigkeitsgefäfs bestand aus Jenenser Glas und hatte die Form Fig. 3. Die Elektroden waren unplatiniert und 2×4 cm grofs.

Eine Leitfähigkeitserhöhung des Wassers war nicht nachzuweisen. Dieser Umstand würde jedoch die Existenz einer Säure nicht leugnen, er würde nur besagen, dafs es sich um eine äufserst schwache Säure handelt.

Schliefslich versuchte ich durch Löslichkeitsversuche, die allerdings mehr qualitativer Art waren, dieser Frage näher zu treten. Drei möglichst gleiche Gaswaschflaschen wurden durch Quecksilberverbindungen mit dem Ozonapparat in Parallelschaltungen verbunden. Um Ungleichheiten des Ozonstromes möglichst zu kompensieren,

[1] Carius, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1872**, 520; **1873**, 806. Schöne, ebend. **1873**, 1224. *Lieb. Ann.* **171**, 87.

wurde das Ozon abwechselnd je 5 Minuten lang durch die Flaschen geleitet. Ein Versuch dauerte im ganzen 9 Stunden. Die Flaschen wurden mit gleichen Mengen destillierten Wassers normaler Schwefelsäure und normaler Essigsäure gefüllt. Ein sicherer Schlufs liefs sich indes aus diesen Versuchen nicht ziehen, da die Unterschiede zu gering waren. Da indes der Zerfall des Ozons mit der Säurekonzentration abnimmt, so ist es wahrscheinlich, dafs auch die Löslichkeit abnimmt, mit zunehmender Konzentration der Wasserstoffionen.

In neuerer Zeit sind nun einige Beobachtungen gemacht, welche die Existenz einer Ozonsäure unzweifelhaft erscheinen lassen. Baeyer[1] hat Ozon in eine stark gekühlte 40%ige Kalilauge geleitet und fand, dafs die Lauge hierbei eine intensiv orangebraune Färbung annimmt, die jedoch beim Herausnehmen aus der Kältemischung schnell verschwindet. In diesem Falle dürfen wir wohl annehmen, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ozon und den, wenn auch in relativ grofser Konzentration vorhandenen Sauerstoffionen durch die niedere Temperatur so herabgedrückt ist, dafs sich Ozonsäure bilden kann. Über die Zusammensetzung dieser Ozonsäure trifft auch Baeyer keine Entscheidung. Falls jedoch eine Identität zwischen dem Kaliumtetroxyd K_2O_4 und dem Kaliumozonat vorliegen sollte, würde „die Ozonsäure als das Hydrat des Ozons anzusehen sein". Übrigens hat schon Schönbein gefunden,[2] dafs beim Einleiten von Ozon in wässerige Kalilauge ein Körper entsteht, der Jodkaliumstärke bläut. Auch er hat diesen Körper ozonsaures Kalium genannt, verband indes mit dem Namen Ozonsäure eine von der unserigen völlig verschiedene Vorstellung. Als hierher gehörige Beobachtung ist noch zu erwähnen, dafs beim Einleiten von Ozon in Kalkwasser ein körniger Niederschlag entsteht, wobei die Flüssigkeit unfähig wird, Jodkaliumstärke zu bläuen, diese Fähigkeit beim Ansäuern aber wiedererlangt, ohne dafs Ozongeruch auftritt.[3]

Die Bildung dieser Ozonsäure würde auch das Verhalten der Ozonelektrode erklären, die in Schwefelsäure in keinem Falle ihren Endwert erreichte.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3038.

[2] Schönbein, Über die Erzeugung des Ozons auf chem. Wege. Basel 1844, S. 110.

[3] Dammer, Handbuch I, S. 405.

Zusammenfassung.

1. Im ersten Teile der Arbeit wurde die Ozonbildung bei der Elektrolyse der Flufssäure untersucht. Es zeigte sich, dafs wie bei der Elektrolyse der Schwefelsäure der Ozongehalt des entwickelten Sauerstoffs mit der Stromdichte, jedoch nicht proportional derselben zunimmt. Die Ausbeute liefs sich bei Zimmertemperatur nicht über 5.2% steigern, einen Wert, der nur weniges höher ist als bei der Schwefelsäure. Als Hauptgrund dieser wider Erwarten ungünstigen Ausbeute ist die Zerstörung aller als Anoden in Betracht kommenden Metalle anzusehen.

2. Im zweiten Teile der Arbeit wurde das Oxydationspotential des Ozons auf verschiedenen Wegen bestimmt. Die Messung der elektromotorischen Kraft ergab ca. 10% Ozons gegen Wasserstoff einen Wert von 1.65 Volt. In Übereinstimmung damit liefs sich zeigen, dafs es möglich, mit demselben Oxydationsmittel Sauerstoff oder Ozon (bezw. ozonhaltigen Sauerstoff) zu entwickeln, je nachdem man das chemische Potential des fraglichen Oxydationsmittels oberhalb oder unterhalb des Ozonpotentials hält.

3. Im Anschlufs an die Potentialmessungen wurde eine neue Theorie der Ozonbildung entwickelt und mit den bestehenden Tatsachen in Einklang gebracht. Nach der gegebenen Auffassung wäre die Ozonelektrode als eine bezüglich der OH'-Ionen reversible Elektrode anzusehen.

4. Schliefslich wurde die Existenz freier Ozonsäure H_2O_4 in Konsequenz der Theorie wahrscheinlich gemacht.

Die Anregung zu vorstehender Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Nernst. Meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle herzlichsten Dank zu sagen für die Förderung und Unterstützung, die ich bei meiner Arbeit von ihm erfahren, ist mir ein tiefgefühltes Bedürfnis.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juli 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1903.

Die Absorption.

8. Abhandlung.

Absorptionsverbindungen von Hydrogels falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können.[1]

Von

J. M. van Bemmelen.

Inhalt: Einleitung. § I. Die Bereitung und Zusammensetzung der Sols, S. 382. § II. Der Fe_2O_3-Hydrosol und Barytlösung, S. 387. § III. Hydrosol von Fe_2O_3 mit starken Säuren, S. 391. § IV. Hydrosol von SiO_2 und Barytlösung, S. 393.

Einleitung.

In allen denjenigen Fällen, wo Absorptionen von Gasen und flüssigen Stoffen oder von Stoffen aus Lösungen (Säuren, Basen, Salze, Farbstoffen u. s. w.) stattfinden in anorganischen Geweben, wie die Hydrogels (Alkoholgels, Essigsäuregels u. s. w.), in pflanzlichen und tierischen Geweben, in porösen amorphen Stoffen (wie Kohle u. s. w.) und anderen amorphen Stoffen (wie Kaolin u. s. w.),[2] in allen diesen Fällen habe ich diese Verbindungen „Absorptionsverbindungen“ genannt und dieselben unterschieden von chemischen Verbindungen, die nach einfachen Äquivalentverhältnissen

---

[1] Kurz mitgeteilt in der Kgl. Akad. d. Wiss. zu Amsterdam. (Sitzung vom 27. Juni 1903.)

[2] Ich zählte dabei auch die amorphen Komplexe, die oft als kolloidale Niederschläge entstehen, wie von Schwefel mit Tellur, Selen und dergleichen; und die Komplexe, welche entstehen, wenn kolloidale Niederschläge andere Stoffe, die in der Lösung sind, mitschleppen, welche sich schwer auswaschen lassen.

zusammengesetzt sind und krystallinisch auftreten können.[1] Ich habe dabei auseinandergesetzt, warum eine Absorptionsverbindung keine homogene Zusammensetzung hat und also keiner chemischen Formel entsprechen kann, indem die an der absorbierenden Oberfläche (im Gewebe oder im porösen Maschwerk) zunächst liegende Schicht (Gas, Flüssigkeit oder Lösung) am stärksten gebunden ist und also unter dem gröfsten Druck steht. Ist eine Substanz in Lösung absorbiert, dann hat diese absorbierte Lösung im allgemeinen die gröfste Konzentration. Die darauffolgenden Schichten der absorbierten Substanz (Gase, Flüssigkeit oder Lösung) sind kontinuierlich schwächer gebunden, so dafs die äufserste Grenzschicht Gleichgewicht macht mit dem umgebenden Gase oder mit der umgebenden Flüssigkeit. Falls eine Lösung oder eine in der umgebenden Lösung anwesende Substanz (Säure, Base, Salz, Farbstoff u. s. w.) absorbiert ist, so ist die Konzentration dieser äufsersten Grenzschicht im allgemeinen die niedrigste.

Als Kriterien einer „Absorptionsverbindung“ habe ich angenommen:

1. Die absorbierten Mengen stehen in keinem Äquivalentverhältnis zu den absorbierenden Mengen.

2. Die Zusammensetzung variiert mit der Struktur der absorbierenden Substanz und mit allen Modifikationen, welche diese letztere durch die Art ihrer Bereitung, durch Alter (säkuläre molekulare Umsetzungen), Erhitzung, Einwirkung von anderen Stoffen u. s. w. bleibend erfährt.

3. Die Zusammensetzung variiert mit der Temperatur.

4. Ebenso mit der Konzentration der umgebenden Dampfphase, oder mit der Konzentration der Lösung, im Falle Stoffe aus einer Lösung absorbiert werden; und zwar derart, dafs der Absorptionsfaktor k in der Formel $\frac{C''}{C'} = F(k)$ [2] keine Konstante ist, sondern von der Konzentration der Lösung abhängig ist nach einer uns unbekannten Funktion. C'' nimmt im allgemeinen viel schwächer zu als C'.

---

[1] Die Absorptionsverbindungen. *Landwirtsch. Vers. Stat.* **35** (1888), 72 und: Die Absorption von Stoffen aus Lösungen, *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 321.

[2] C'' = Konzentration des absorbierenden Körpers an absorbierter Substanz.
C' = Konzentration des Gases (oder Dampfes), oder der Flüssigkeit an gelöster Substanz.
F = unbekannte Funktion.

5. Die Geschwindigkeit, womit die Bildung einer Absorptionsverbindung stattfindet, nimmt kontinuierlich ab, je nachdem mehr absorbiert ist und die Absorption sich dem Gleichgewichtszustand nähert — im Einklang mit der abnehmenden Absorptionskraft. Das Umgekehrte gilt für die Zersetzung einer Absorptionsverbindung.

Beim Studium der Absorptionsverbindungen ist weiter zu beachten, dafs die chemische Natur des absorbierenden und des absorbierten Stoffes, die Art der Lösungsflüssigkeit und der Zustand der Molekülen in der Lösung auf die Absorption gröfseren oder kleineren Einflufs haben.[1]

In verschiedenen früheren Abhandlungen habe ich einige Absorptionsversuche mitgeteilt: 1. von Wasser durch verschiedene Gels, und 2. von Säuren, Basen, Salzen aus ihren Lösungen durch dieselben (Hydrogels von SiO_2, MnO_2, SnO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 u. s. w.); die Gels wurden angewandt, nachdem sie eben trocken geworden waren. Ich wünsche jetzt einige Absorptionsversuche mitzuteilen, 1. wo der Hydrosol durch die zu absorbierende Substanz selbst koaguliert und also zum Hydrogel wird,[2] 2. wo die gebildete Absorptionsverbindung nachher übergehen kann in eine Lösung oder 3. in eine wahre chemische Verbindung.[3]

Ich wählte dazu 1. den Hydrosol von Fe_2O_3 und Barytlösung, 2. denselben Hydrosol mit einer Säure, 3. den Hydrosol von SiO_2 mit Barytlösung.

§ 1. Die Bereitung und Zusammensetzung der Sols.

Der Fe_2O_3-Hydrogel wurde aus Fe_2Cl_6aq.[4] wiederholt durch Dialyse bereitet. Ich wählte das Chlorid und nicht das Nitrat, weil sich kleine Mengen rückständiger Salzsäure im Sol besser bestimmen lassen, als Salpetersäure. Nach 2—3 Wochen wurde

[1] Siehe: Die Absorption von Stoffen aus Lösungen, *Z. anorg. Chem.* **35**, 338—345 (die bei der Absorption wirksamen Faktoren).

[2] Dieser Fall ist noch nicht untersucht, wie ich auf S. 334, Zeile 5 von unten, meiner 6. Abhandlung (Die Absorption von Stoffen aus Lösungen, *Z. anorg. Chem.* **35** (1900), 23) schon bemerkte.

[3] Obgleich es meine Absicht war, diese Untersuchungen noch weiter fortzuführen, geben die Publikationen der Herren Jordis und Kanter in dieser Zeitschrift mir Anleitung, die Ergebnisse derselben schon jetzt mitzuteilen. Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure und der Silikate (*Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 455; **35**, 17; **36**, 148).

[4] Fe_2Cl_6.aq ist die Notation für: eine wässerige Lösung des Salzes.

die Dialyse unterbrochen, weil dieselbe fast nicht mehr fortschritt. Dabei wurde wieder beobachtet, was mir seit mehreren Jahren bekannt war, dafs bei der Dialyse im Sol noch immer Reste der fortgeführten Substanz (Säure, Base, Salz) zurückbleiben — in diesem Falle HCl —, indem die äufsere Flüssigkeit im Dialysator nicht mehr merkbar auf dieselbe reagiert.[1]

Von einer chemischen Verbindung der Fe_2O_3-Solteilchen mit HCl[2] ist natürlich keine Rede. Das Fe_2Cl_6 existiert in Lösungen nur dann, wenn dieselbe konzentriert genug ist. Bei der Verdünnung wird das Salz hydrolysiert und es bestehen Fe_2O_3 und HCl getrennt in Lösung, und zwar derartig, dafs sie im Wasser noch einen gewissen Einflufs aufeinander ausüben, wodurch das Fe_2O_3 gelöst bleibt.

Es ist hier also viel mehr von einer lösenden Kraft der verdünnten Salzsäure, als von einer chemischen Verbindung des Eisenoxyds mit Salzsäure die Rede. Sie bilden ein flüssiges Komplex in unbestimmten Verhältnissen, analog den Absorptionsverbindungen im flüssig-festen oder im festen Zustande. Es ist bekannt, wie der Hydrogel von Fe_2O_3 sich in allerlei Verhältnissen in eine Lösung von Fe_2Cl_6 kolloidal löst.

Bei genügender Verdünnung und durch die Zeit trennen sich die Fe_2O_3-Mol. mehr und mehr von der HCl-Mol. und aggregieren sich so viel, dafs Solteilchen und nach längerer Zeit Gelteilchen entstehen. Am Ende ist ein kolloidaler Niederschlag von Eisenoxyd auf dem Boden des Gefäfses entstanden unter einer Lösung von Salzsäure.

Wenn eine Lösung von Fe_2Cl_6 dialysiert wird und ein Rest HCl hartnäckig in den entstandenen Solteilchen zurückbleibt, so scheint mir das eine Erscheinung, die bei dieser und allen dergleichen Bereitungen von Hydrosolen zu erwarten war. Die Solteilchen sind schon kleine Aggregate von Fe_2O_3 im flüssigen Zustande, mit viel Wasser absorptiv gebunden, welche Aggregate durch die Anziehung der übrigen Wasserteilchen nicht weiter zusammenfliefsen können. Diese Aggregate müssen die Salzsäure oder sonstige in Lösung anwesende Substanzen absorbieren können, wie es zu Tage tritt, wenn die Aggregate zu gröfseren zusammenflocken und

---

[1] Jordis und Kanter haben das auch bemerkt.

[2] Wenn ich mich nicht darin irre, scheinen Jordis und Kanter chemische Verbindungen dabei anzunehmen.

allmählich (kontinuierlich) vom flüssigen in einen flüssig-festen Zustand als Gel übergegangen sind.[1] Je weniger HCl nun absorbiert ist, desto stärker ist es gebunden. Wenn also durch die Diffusion mehr und mehr Salzsäure fortgeführt ist, bieten die Solteilchen einen zunehmend gröfseren Widerstand gegen die Wegführung der noch restierenden und absorbierten Säureteilchen. Das Reinwerden der Solteilchen schreitet also immer langsamer fort. Gleiches mufs bei allen Bereitungen von Hydro- und anderen Solen durch Dialyse stattfinden. Die gröfsere oder geringere Reinheit der Sols mufs auch von Einflufs sein auf ihre Eigenschaften; es ist doch bekannt genug, wie sehr kleine Mengen absorbierter Säuren, Basen, Salze die Eigenschaften der Sols und der Gels beeinflussen und modifizieren. Namentlich bei den organischen Kolloiden mufs das der Fall sein.

Der SiO_2-Sol wurde aus Wasserglaslösung, mit Salzsäure übersättigt, durch Dialyse bereitet. Die restierende Menge Salzsäure in den Solteilchen war geringer als bei dem Fe_2O_3-Sol.[2] Wie oben gesagt, betrachte ich sie nicht als chemisch mit dem SiO_2 verbunden, sondern absorptiv an den Solteilchen festgelegt. Für Sols gilt also dasselbe wie für Gels. Die zuerst absorbierte Menge einer Substanz (Säuren, Basen, Salze, Farbstoffe) oder die letzten Reste[3] halten die Kolloidteilchen am stärksten gebunden, so dafs sie den gröfsten Widerstand gegen Erhitzung oder Auswaschen oder Dialysieren bieten. Der Hydrogel von Kieselsäure hält viel Wasser absorbiert, doch verliert er es gröfstenteils über Schwefelsäure; der letzte Rest von ± 0.1 Mol. kann erst bei höher und höher steigender Temperatur ausgetrieben werden. Ist Salzsäure im Gewebe des SiO_2-Hydrogels absorbiert, dann werden auch von diesem die letzten Reste bei höheren, selbst sehr hohen Temperaturen ausgetrieben. Man bedenke dabei, dafs das Gewebe porös geworden ist, nachdem die gröfste Menge Wasser ausgetrieben ist, und dafs bei der starken Erhitzung die Poren allmählich sich zusammenziehen und die Wände derselben undurch-

---

[1] Siehe meine 2. Abhandlung: Die Bildung der Gels und ihre Struktur, *Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 14—36.

[2] Die Menge war klein genug, um sie bei den Berechnungen der Absorption zu vernachlässigen.

[3] In umgekehrten Falle gilt dafs, wenn aus einen Kolloid, der viel absorbiert hat, die absorbierte Substanz wieder durch Erhitzung oder durch Auswaschen entfernt wird, und Reste darin zurückbleiben.

dringlich[1] werden können. Auch bei dem Schwefelsäuregel von SiO_2 werden die letzten Mengen absorbierter Schwefelsäure erst bei sehr hohen Temperaturen ausgetrieben, wie schon GRAHAM gelehrt hat.

Wie grofs der Einflufs der kleinen Mengen absorbierter Säure oder Base auf die Eigenschaften des SiO_2-Sols sind, davon haben JORDIS und KANTER wieder die folgenden neuen Beweise gegeben. Der Sol kann um so weniger Konzentration durch Erhitzung ertragen ohne zu koagulieren, je nachdem er reiner ist, d. h. weniger Säure oder Alkali absorbiert hält. Umgekehrt kann ein Tropfen Säure oder Alkali wieder eine gröfsere Konzentration gestatten. Aus dem möglichst reinen Sol kann die SiO_2 sich anders abscheiden (z. B. bei der Konzentration durch Eindampfen), als wenn er noch eine kleine Menge Base oder Säure absorbiert enthält. Die Solteilchen können sich unter Umständen wieder so disaggregieren, dafs sie durch die Dialysatorwand diffundieren.

Ohne Zweifel kann ein Kolloid im Solzustande ebenso wie im Gelzustande noch allerlei Modifikationen erfahren, wodurch seine Eigenschaften sich ändern, durch die Zeit, durch Verdünnung, durch Einwirkung von fremden Substanzen, durch Erhitzung u. s. w., welche Ursachen Änderungen in den Molekularkräften hervorbringen, die zwischen den Flüssigkeitsmolekülen (oder Molen) mit den Sol-Molekularaggregaten wirken, bis ein neuer Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Für Sols und Gels von SiO_2, Fe_2O_3, SnO_2 habe ich früher verschiedene Beispiele davon beschrieben, wie z. B., dafs SnO_2 im Solzustande sich mit der Zeit modifiziert.[2]

---

[1] Siehe meine 7. Abhandlung über „Absorption". Die Einwirkung der Hitze auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure, *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 265.

[2] So wenn $SnCl_4$ in Wasser kommt, zersetzt es sich unter grofser Wärmeentwickelung, doch bleibt es in Lösung. Das entstandene Zinnoxyd ist in der Salzsäure gelöst, als ein hydrolysiertes salzsaures Zinnoxyd. Das Zinnoxyd ist also nicht in Äquivalentverhältnis mit der Salzsäure chemisch verbunden, sondern wird in unbestimmten Verhältnis gelöst gehalten (wie oben vom Eisenoxyd gesagt ist). Durch die Zeit trennt sich das Zinnoxyd allmählich aus diesem Band, indem es modifiziert wird, und geht in Solteilchen von SnO_2 über, welche jedoch unzweifelhaft etwas Säure in ihrem Gewebe absorbiert halten. Diese können durch verschiedene Koagulationsmittel in einen Hydrogel übergehen. Mit der Zeit modifizieren sich die Solteilchen noch weiter, und zeigen nach dem Gelatinieren (spontan oder durch eine kleine Menge Schwefelsäure oder schwefelsaures Salz oder andere Mittel) andere Eigenschaften als vorher. Dieser mehr oder weniger modifizierte Hydrogel wird gewöhnlich Metazinnsäure genannt. (Siehe Recueil d. Trav. Chim. des Pays-Bas

Die Beobachtungen von KOHLRAUSCH über das elektrische Leitungsvermögen einer Lösung von kieselsaurem Alkali sind dann auch nach meiner Ansicht in diesem Sinne zu deuten. Bei einer konzentrierten Lösung müssen noch Moleküle von Natriumsilikat bestehen. Bei Verdünnung mufs allmählich Trennung in Natron und Kieselsäure stattfinden, wobei das Natron die Kieselsäure noch in wahrer Lösung hält. Das elektrische Leitungsvermögen wird dadurch gröfser. Darum leitet eine verdünnte Lösung von Natriumsilikat besser als Natronsalze mit starken Säuren. Durch gröfsere Verdünnung und durch die Zeit trennen sich Natron und Kieselsäure noch weiter, und nimmt die letztere den Solzustand an. Je freier das Natron wird, desto mehr nimmt das elektrische Leitungsvermögen zu, indem die SiO_2-Solteilchen kein Leitungsvermögen mehr besitzen.

Bei allen diesen Erscheinungen mufs der Zeitfaktor beachtet werden, der früher oft vernachlässigt wurde. Je länger die Lösung gestanden hat,[1] je mehr Solteilchen (oder je mehr Solteilchen in einem stärker aggregierten Zustand) sich abgeschieden haben, um so länger dauert es, bis sie mit einer kleinen Menge zugefügtem Natron wieder ins Gleichgewicht gekommen sind, wobei die Solteilchen wieder in wahre Lösung übergehen; von Äquivalentverhältnissen kann dabei nicht die Rede sein. Wenn die Natronmenge grofs genug ist, können wieder Moleküle von Natriumsilikat entstehen. Die Temperatur (wie KOHLRAUSCH fand) mufs natürlich auf diese Erscheinungen von grofsem Einflufs sein.

So auch, wenn in einer verdünnten Sollösung Gelteilchen abgeschieden sind, werden diese durch eine kleine Menge Alkali in den Solzustand zurückgeführt (peptisiert),[2] und zwar viel schneller, als wenn der Gel durch Austrocknen, durch die Zeit oder durch andere Ursachen in seiner Struktur oder in seinem physischen Zustand modifiziert (mehr und stärker aggregiert u. s. w.) wird.

J. M. v. B. Le hydrogel de l'acide stannique et de l'acide metastannique. S. 87—106.)

[1] KOHLRAUSCH fand, dafs es lange dauerte, bevor das El. Leit.-Verm. konstant wurde, wenn eine konzentrierte Lösung verdünnt, oder wenn eine Menge Natron zu einer verdünnten Lösung gefügt wurde.

[2] Die kleine Menge Alkali wirkt wie ein Ferment. Es besteht also kein Äquivalentverhältnis zwischen dem peptisierenden Alkali und der peptisierten Kieselsäure. Bei Zinnoxyd kann man dasselbe beobachten.

§ 2. Der Fe_2O_3-Hydrosol und Barytlösung.

Eine kleine Menge Baryt genügte, um das Fe_2O_3 vollständig als Hydrogel abzuscheiden.[1] Bei den drei Versuchsreihen auf Tab. I a wurden die Flaschen, worin der Sol mit der Barytlösung unter Schütteln gemischt wurde, nach einem Tage analysiert und dabei oft geschüttelt. Bei den Versuchen auf Tab. I b wurde sogleich nach der Mischung abfiltriert. Ich benutzte Hydrosols von drei Bereitungen.[2]

Tabelle I a.

Folge-Nr. der Versuche	Ursprünglich anwesend auf 1 Mol Fe_2O_3		Endlösung		Absorbiert	
	Mol. $Ba(OH)^2$		In 100 g Wasser gelöst mg-Molek. $Ba(OH)^2$	mg Molek. $BaCl_2$ in der ganzen Endlösg. gelöst	Durch 1 Mol Fe_2O_3 absorb. Mol. $Ba(OH)^2$	mg-Mol. $BaCl_2$ abs. im ganzen Hydrogel
I	Sol I enthaltend 0.03 mg-Mol im g-Lösung	0.11	Spur	± 0.01 Mol. $BaCl_2$	0.1	± 0.01 Mol. $BaCl_2$
II		0.25	0.22		0.16	
III		0.7	1.20		0.24	
IV		1.0	2.16		0.29[5]	
V		1.1	2.27		0.31	
VI	Sol II enthalt. 0.05 mg-Mol im g-Lösung	0.19	0.22	0.02[3]	0.12[5]	0.02[7]
VII		0.33	0.55	0.02[2]	0.17	0.02[7]
VIII		1.1	2.66	0.02[2]	0.27	0.02[6]
IX	Sol III enth. 0.07 mg-Mol im g-Lösung	0.25	0.37	0.07[5]	0.12[5]	0.03[4]
X		0.54	1.66	0.07[8]	0.16	0.03[4]
XI		0.61	1.95	0.07[8]	0.18	0.02[6] nach 3 Tg.
XII		0.96	3.2	0.08	0.22	0.02[9]
XIII		1.0	3.1	0.08[3]	0.21	0.03 nach 3 Tg.

Tabelle I b.

XIV	Sol III	0.29	0.75	0.04[7]	0.09	0.05[5]
XV		0.60[8]	2.13	0.06	0.14	0.04[4]
XVI		1.05	3.83	0.05	0.17[5]	0.05[2]

[1] Die kleinste Menge die zur Abscheidung genügte, habe ich nicht bestimmt. Dergleichen Versuche sind schon oft gemacht. (Siehe 6. Abhandlung, S. 335). Diese Zahlen haben übrigens keinen absoluten Wert, denn das Zusammenflocken durchläuft allerhand Stadien, und findet allmählich statt; es ist also auch von der Zeit abhängig.

[2] Bei diesen Versuchen, wie auch bei allen folgenden, wurde alles gewogen: die Mengen des Sols (± 20 g), der Barytlösung (von einer Stärke von 0.144 mg Moleküle $Ba(OH)^2$ im Gramm), und der vom Gel abfiltrierten Lösung. Der Baryt im Filtrat wurde nach Abscheidung des Eisenoxyds oder der Kieselsäure (§ 4) als $BaSO_4$ bestimmt.

Aus diesen Versuchen läfst sich folgern:

1. In dem aus Hydrosol durch Baryt gebildeten Hydrogel wird Baryt absorbiert. Um Gleichgewicht zu erhalten, braucht es einige Zeit, wie die Vergleichung der Versuche XIV, XV, XVI (Tab. I b) mit den Versuchen IX, XI, XIII (Tab. I a) lehrt; die drei ersten stimmen bezw. mit den drei letzten überein, in betreff der angewandten Mengen Sol und Barytlösung; die drei ersten sind sogleich, die drei letzten nach einem Tage abfiltriert.

Abfiltriert	Versuch	Endlösung: 100 g Wasser enthalten (mg-Mol $Ba(OH)^2$)	Absorbiert: durch 1 Mol Fe_2O_3 (Mol $Ba(OH)^2$)	Versuch	Endlösung: 100 g Wasser enthalten (mg-Mol $Ba(OH)^2$)	Absorbiert: durch 1 Mol Fe_2O_3 (Mol $Ba(OH)^2$)
Sogleich	XIV	0.75	0.09	XV	2.13	0.14
Nach 1—3 Tg.	IX	0.37	0.12^5	XI	1.95	0.18
		−0.38	$+0.03^5$		−0.18	+0.04

Abfiltriert	Versuch	Endlösung: 100 g Wasser enthalten (mg-Mol $Ba(OH)^2$)	Absorbiert: durch 1 Mol Fe_2O_3 (Mol $Ba(OH)^2$)
Sogleich	XVI	3.83	0.17^5
Nach 1—3 Tagen	XIII	3.1	0.21
		−0.73	$+0.03^4$

Bei allen hat noch in 1—3 Tagen eine kleine Zunahme der Absorption stattgefunden. Man mufs jedoch bedenken, dafs es noch nicht ausgemacht ist, ob diese Zunahme einer bis zum Gleichgewicht fortschreitenden Absorption aus der Lösung entspricht oder ob sie einer langsamen Modifikation im Hydrogelgewebe zuzuschreiben ist. Es ist doch bekannt, wie der Hydrogel von Fe_2O_3 unter Wasser eine sekuläre Modifikation erfährt.

2. Die absorbierten Mengen waren etwas verschieden nach dem Zustande der Solteilchen, insofern diese von einer verschiedenen Bereitung waren, wodurch die kolloidale Lösung mehr oder weniger konzentriert und rein war. Sol III, der viel trüber und auch konzentrierter war als I und II, hatte ein merkbar kleineres Absorptionsvermögen.

3. Die absorbierten Mengen nehmen mit der Konzentration der Endlösung in der Weise zu, dafs die letztere viel stärker zunimmt, als die Konzentration des Hydrogels an absorbiertem Baryt. Erst steigt die Absorption sehr stark, wird jedoch bald schwächer und schwächer bei einer gleichen Zunahme der Endlösungskonzentration.[1] Wenn wir wieder dieselbe Bedeutung an C' und C geben wie oben (S. 381) und mit den zueinandergehörigen Werten davon eine Kurve graphisch konstruieren, so bekommt die Kurve eine ähnliche Form, wie früher für Absorptionskurven mitgeteilt ist.[2]

Die oben erwähnten Absorptionsgesetze (S. 381) für die Absorption von Stoffen aus Lösungen durch Hydrogels haben sich also für den Fe_2O_3-Hydrogel, aus dem Hydrosol durch Baryt koaguliert, und Barytlösung bestätigt.

4. Auch $BaCl_2$ wurde absorbiert.

Die Menge rückständiger Salzsäure, welche den Solteilchen (im Sol I, II, III) noch anhing, wurde dazu genau bestimmt. Diese Säure wird natürlich bei den Versuchen durch den Baryt gesättigt. Davon ist bei der Berechnung der beiden Endkonzentrationen an Baryt genau Rechnung gehalten. Auch wurde der Chlorgehalt (Spalte 4 in Tab. I a und I b) in der vom Gel abfiltrierten Flüssigkeit bestimmt, und aus dieser Zahl und dem Chlorgehalt der angewandten Menge Sol wnrde abgeleitet, dafs ein Teil des $BaCl_2$ im Gel absorbiert worden ist (Spalte 6). Die Menge absorbierter $BaCl_2$ war in den Versuchen I—VIII etwas zu klein, um daraus sichere Schlüsse abzuleiten. Bei den Versuchen mit Sol III, wo die Menge HCl gröfser war (0.075 Mol. Cl_2 auf 1 Mol Fe_2O_3), tut sich eine merkwürdige Erscheinung hervor, wie die folgende Berechnung lehrt.

[1] Siehe die Tab. I. Die Versuche I, II, VI u. IX zeigen, wie stark die Absorption im Anfange (also für die zuerst absorbierte Menge) bei schwachen Endlösungen ist, denn indem die Absorption steigt von 0—0.16 (Sol I) oder 0.12^5 (Sol II), steigt die Konzentration der Endlösung von 0—0.22. Nachher nimmt die Konzentration der Endlösung fortwährend viel stärker zu als die entsprechende Absorption:

	Indem die Absorption steigt	Steigt die Konz. der Endlösung
Sol I	von 0.16—0.31 = 2 mal	von 0.22—2.27 = 10 mal
Sol II	von 0.12^5—0.27 = 2.2 mal	von 0.22—2.66 = 12 mal
Sol III	von 0.12^5—0.21 = 1.8 mal	von 0.72—3.5 = 5 mal

[2] Die Absorption. 6. Abh., *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 339 Fig. I und 350 Fig. II; 5. Abh., **23**, 117, Fig. I.

Da die absoluten Mengen Hydrogel und Flüssigkeit bei den Versuchen wenig differierten, können wir die absoluten Mengen gelöstes und absorbiertes $BaCl_2$ mit einander vergleichen [1]:

Nach der Mischung wurde abfiltriert	mg-Mol $BaCl_2$		Im Mittel nach den Versuchen
	In Lösung	Absorbiert	
Sogleich	0.05 [2]	0.05	XIV, XV, XVI
Nach 1 Tag	0.07 [7]	0.03 [2]	IX, X, XII
Nach 3 Tagen	0.08	0.02 [3]	XI, XIII

Es ergibt sich also deutlich, dafs bei der Koagulierung des Gels ebensoviel $BaCl_2$ absorbiert wird als gelöst bleibt, und dafs nachher die absorbierte Menge abnimmt und die gelöste Menge entsprechend zunimmt; ein Teil des absorbierten $BaCl_2$ diffundiert also in die Lösung zurück. Indessen diffundiert eine gröfsere Menge $Ba(OH)^2$ aus der Lösung in den Hydrogel und wird absorbiert, wie oben mitgeteilt ist [2].

[1] Die Bestimmungen wurden mit grofser Genauigkeit gemacht. Da 0.01 mg-Mol AgCl 1.4 mg beträgt, so sind die obigen Zahlen wenigstens genau bis auf 0.01 At. Cl = 0.005 Mol Cl_2.

[2] Die Zunahme der Absorption an Baryt ist gröfser als die Abnahme der Absorption an $BaCl_2$, und entspricht also einer äquivalenten Substitution nicht. Z. B. in den mit einander vergleichbaren Versuchen XIV und IX gibt die Berechnung:

Versuch	Abfiltriert	Absol. Menge $BaCl_2$	Absolute Menge $Ba(OH)^2$	
		Absorbiert mg-Mol	In Lösung mg-Mol	Absorbiert mg.Mol
XIV	Sogleich	0.05 [5]	0.16 [1]	0.12 [2]
IX	Nach 1 Tag	0.03 [4]	0.08 [1]	0.18 [8]
		0.02 [1] Abnahme	0.08 Abnahme	0.06 [6] Zunahme

Also ist die Zunahme des absorbierten $Ba(OH)^2$ dreimal gröfser als die Abnahme des absorbierten $BaCl_2$. Die zwei anderen Versuchspaare (XV, X, XI und XVI, XII, XIII) ergeben eine noch gröfsere Differenz. Ich will darum nicht behaupten, dafs der Baryt durch seine Konzentration, welche in der Lösung gröfser ist als die des Chlorbaryums, keinen Einflufs auf das absorbierte Chlorbaryum ausgeübt hat, um es zu substituieren. Über die Substitution der in Hydrogels absorbierten Stoffen (Säuren, Bases, Salze, Farbstoffen) durch andere Stoffen derselben Art, mit oder ohne äquivalente Auswechselung, siehe meine 6. Abhandlung § 1. S. 356—360 (*Z. anorg. Chem.* **23** [1900]).

§ 3. Hydrosol von Fe_2O_3 mit starken Säuren.

Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, scheiden sogleich ein Hydrogel ab; eine geringe Menge davon ist genügend. Dabei wird Säure absorbiert. Doch löst sich der Hydrogel wieder mit der Zeit, und um so geschwinder, je gröfser die Endstärke der Säure ist. Als ein Gemisch von Fe_2O_3-Hydrosol und soviel Säure, dafs die Lösung 0.2 mg Molekül im Gramm enthielt und genügend war, um mit dem Fe_2O_3 ein normales Salz zu bilden, sich selbst ruhig überlassen wurde, hatte Salzsäure den Gel nach einigen Tagen wieder gelöst; Salpetersäure nach ungefähr der doppelten Zeit, Schwefelsäure noch etwas langsamer. Es hat also von Anfang an eine umgekehrte Wirkung statt, wodurch eine Lösung des Gels stattfindet.

Für die folgenden Versuche wurde Schwefelsäure benutzt. Aus der Lösung verschwand merkbar Schwefelsäure (siehe Tabelle II). Wenn man bedenkt, dafs im allgemeinen Säuren und Basen ebensogut wie Salze durch die Gels absorbiert werden und der Fe_2O_3-Hydrogel Basen und Salze absorbiert, so ist auch hier anzunehmen, dafs eine, wenn auch nicht grofse Menge Schwefelsäure in unbestimmten Verhältnissen absorbiert wird, welche von der Konzentration der Endlösung abhängig ist, und dafs kein basisches Salz in einem Äquivalentverhältnis gebildet wird. Es kommt jedoch nicht so deutlich ans Licht, dafs mehr Säure absorbiert wird, je nachdem die Endlösung konzentrierter ist, weil die umgekehrte Wirkung (die Lösung des Hydrogels) sogleich anfängt. Wenn die Lösung sogleich nach der Gelbildung oder nach kurzer Zeit analysiert wurde, war noch wenig Fe_2O_3 in Lösung gekommen, bei stärkeren Lösungen etwas mehr. Nach einem Tage war die gelöste Menge Fe_2O_3 um so mehr vermehrt, je nachdem die Endlösung stärker war.

(S. Tabelle II, S. 392.)

Die Zahlen dieser Tabelle lassen sich in der Weise erklären, 1. dafs auch diese Absorption einige Zeit erheischt, wie die Versuche IV und VI erweisen; 2. dafs die Absorption von der Stärke der Endlösung abhängt, jedoch wieder abnimmt, indem der Gel sich allmählich löst. Diese Lösung findet um so mehr und um so geschwinder statt, je gröfser die Konzentration der Lösung an Säure ist. Z. B.: Die Absorption in den Versuchen VI und VII ist wenig verschieden gefunden; die Lösung wurde bald analysiert; obgleich nun

Tabelle II.

Ursprünglich anwesend auf 1 Mol. Fe_2O_3 Mol. SO_3	Folge-Nr. der Versuche	Endlösung in 100 g Wasser gelöst mg-Mol. SO_3	Absorbiert durch 1 Mol. Fe_2O_3 absorbiert Mol. SO_3	% gelöst vom Eisenoxyd
		Sogleich nach der Mischung.		
0.17	I	0.58	0.08^6	0.4
0.33	II	1.61	0.07^4	0.6
0.7	III	3.3	0.1	0.5
1.11	IV	6.7	0.09	0.7
1.09	V	6.7	0.08	0.5
		Nach 3 Stunden.		
1.5	VI	8.8	0.17^5	2.6
		Nach 2 Stunden.		
3.12	VII	17.6	0.14	3.2
		Nach 1 Tage.		
0.17	VIII	0.4	0.07^5	0.5
0.32	IX	1.6	0.06	1.8
1.13	X	3.8	0.08^5	1.4
0.58	XI	3.4^5	0.08	3.4
		Nach 2 Tagen.		
3.10	XII	17.6	0.00	25.1

die Endstärke in VII die doppelte war als in VI und also die Absorption in VII höher zu erwarten war, so hat doch die gröfsere Konzentration an Schwefelsäure in VII mehr Fe_2O_3 in Lösung gebracht und der Absorption stärker entgegengewirkt. Die Versuche VII und XII hatten gleiche Anfangs- und Endstärke der Lösung und dieselbe Menge Fe_2O_3, jedoch ist die Absorption, welche bei VII nach zwei Stunden 0.14 mg-Mol. (auf 1 Mol. Fe_2O_3) betrug, bei XII nach zwei Tagen null geworden, und 25% des Eisenoxyds hatte sich gelöst. Das Absorptionsvermögen des restierenden Hydrogels war also aufgehoben.

Das gelöste Eisenoxyd ist als Salz in Lösung, oder, wenn die Lösung verdünnt ist, teilweise hydrolysiert. Im ersteren Fall bestehen Ferri- und Sulfat-Ionen in der Lösung. Insofern es hydrolysiert ist, befinden sich Salzsäure (also H- und Cl-Ionen) und Eisenoxyd in Lösung. Sie wird wohl getrennt in Base und Säure,

aber das Eisenoxyd wird noch durch die Säure in Lösung gehalten;[1] es ist noch nicht in den Solzustand zurückgekehrt. Inzwischen modifiziert sich der Molekularzustand der Gelteilchen, und zwar um so geschwinder, je gröfser die Konzentration der Säure ist; sie disaggregieren sich derart, dafs sie ihr Absorptionsvermögen fast ganz verlieren und dabei zum Lösen geeigneter werden.[2] Bleibende Gleichgewichte zwischen umkehrbaren Wirkungen kann man hier wohl nicht erwarten, da der Hydrogel in seinem Molekularzustande fortwährend Modifikationen erleiden kann, wie ich solche bei Eisenoxyd, das unter Wasser verkehrt, früher konstatiert habe.

§ 4. Hydrosol von SiO_2 und Barytlösung.

Eine sehr geringe Menge Baryt bringt den Sol zum Gelatinieren. Der Gel schliefst eine grofse Menge Wasser ein und bildet also einen sehr voluminösen Gel. In diesem Gel wird sogleich Baryt absorbiert.

Kali und Natron haben dieselbe Wirkung, jedoch fängt der Gel sogleich an, sich zu lösen. Bei Kali ist selbst die Gelbildung nur eben zu beobachten und bald verschwunden.

Im Gel von Baryt ist keine krystallinische Bildung zu sehen, auch nicht nach längerer Zeit, wenn die absorbierte Menge unter 0.5 Mol. auf 1 Mol. SiO_2 bleibt. Ist mehr absorbiert, dann bilden sich allmählich Krystalle von Baryumsilikat, die sich an der Glaswand absetzen, um so geschwinder und um so mehr, je nachdem die absorbierte Menge Baryt sich 1 Mol. nähert. Wird der Gel mit einem Übermafs von Baryt geschüttelt, so geht der Gel in kurzer Zeit in den krystallinischen Zustand über. Es bilden sich kleine, gutgebildete Krystalle von Baryumsilikat. Von der Mutterlauge durch Waschen mit reinem Wasser befreit und an kohlensäurefreier Luft getrocknet (bei 15°), ergab die Analyse:

---

[1] Siehe oben Seite 383.

[2] Das umgekehrte findet hier also statt, wie bei der Dialyse. Bei diesem Prozefs werden die Moleküle des gelösten Salzes erst hydrolysiert und wird dann allmählich die Säure (oder die Base) durch die Wand fortgeführt, infolge der Diffusion. Der zweite Stoff (z. B. Fe_2O_3, SiO_2 oder SnO_2) nimmt allmählich den Solzustand an, und hält dabei noch lange Zeit einen kleinen Teil der Säure oder der Base absorbiert fest. Bei gewissen Substanzen können Salzteilchen während der Dialyse noch lange Zeit bestehen bleiben, und indessen durch die Wand diffundieren, wie bei der Dialyse von Aluminiumsalzen (Sulfat, Nitrat oder Chlorür) zu beobachten ist.

		Mol.	Mol.
je nachdem man BaO oder $SiO_2 = 1$ stellt:	SiO_2	0.95	1
	BaO	1	1.015
	H_2O	5.9	6.0
eine zweite Wasserbestimmung der Krystalle einer zweiten Bereitung:	H_2O	5.95	

Also: $BaSiO_3.6H_2O$.[1]

Das noch feuchte Salz wurde bei 15° auf einem Uhrgläschen in einer dünnen Schicht ausgebreitet und verschiedenen Dampfdrucken ausgesetzt.[2] Es bekam in kurzer Zeit unter einem Dampfdruck von 9 mm die obige Zusammensetzung $BaSiO_3.6H_2O$. Es kann also an der Luft trocken werden und die richtige Zusammensetzung erhalten, wenn nur die Kohlensäure ferngehalten wird. Denn Kohlensäure kann zersetzend auf feuchtes Bariumsilikat einwirken. In gesättigtem Wasserdampf, also bei 12.7 mm, nahm es langsam Wasser auf (in einer Woche noch nicht 1 Mol.); es verlor jedoch dieses Wasser wieder unter 12.2 mm. Unter einem Dampfdruck von 7, 5, 3, 1.5, jedesmal während eines Tages (von 24 Stunden), verlor es jedesmal eine sehr geringe Menge, zusammen noch nicht 0.1 Mol. H_2O. Über konz. Schwefelsäure verlor es in einem Tage eine Menge von 0.7 Mol. H_2O, und nach einer längeren Zeit von vielen Tagen soviel, dafs der Wassergehalt schliefslich auf 1.4 Mol. H_2O stehen blieb. Bei 100° wurde innerhalb einer kurzen Zeit das Hydrat mit 1 Mol. Wasser erhalten, $BaSiO_3.H_2O$.[3]

Es bestätigt sich hier wieder, dafs eine chemische Verbindung mit Wasser, ein Hydrat im krystallinischen Zustande in seinem Wassergehalt nicht kontinuierlich von dem äufseren Dampfdruck ab-

---

[1] 2.08 g Substanz ergaben:

48.1[3] % BaO = 3.13[7] Mol.
18.5[6] „ SiO_2 = 3.09[4] „
33.3[2] „ H_2O = 18.50 „

Diese Analyse, wie auch einige Bestimmungen der Tab. V und VI verdanke ich Herrn Dr. E. A. Klobbie, dem ich hier meinen besten Dank ausspreche.

[2] Nach der seit vielen Jahren von mir befolgten Methode: „Über Schwefelsäure verschiedener Verdünnung".

[3] Welche andere Hydrate bestehen können, und welche Silikate von Baryum in anderen Verhältnissen als $1SiO_2$ auf 1BaO, wird jetzt von Jordis und Kanter untersucht.

hängig ist (wie die Hydrogels oder andere amorphe wasserhaltige Stoffe), sondern mit Sprüngen. Das Hydrat $6\,H_2O$ kann also zwischen zwei Dampfdrucken bestehen; der höchste Druck liegt etwa zwischen 12^7 und 12^2 mm, der niedrigste ungefähr bei 7 mm oder noch niedriger.[1]

Erst bei höheren Temperaturen, über 100°, konnte das letzte Mol. Wasser allmählich ausgetrieben werden. Weil das Salz bei 100° amorph geworden ist, wird der weitere Entwässerungsgang wohl nicht nach dem Gesetze der krystallinischen Hydrate stattfinden.[2]

Das Salz, welches über Schwefelsäure bei 15° bis 2.5 Mol. H_2O entwässert war und noch nach längerer Zeit noch 1.4 Mol. H_2O enthielt, war amorph geworden. Es nahm in gesättigtem Wasserdampf wieder Wasser auf, welches es jedoch bei einem Dampfdruck von 9 mm teilweise wieder verliert; jedoch diese Versuchsreihe ist noch nicht abgeschlossen.

Das Salz $BaSiO_3.6\,H_2O$ ist in Wasser etwas löslich:

	mg Mol. $Ba(OH)^2$	mg Mol. SiO_2
100 g Wasser lösten	0.47	0.6
	0.51^6	0.45
	0.53^6	0.59
im Mittel	0.51	0.55

Also lösten 100 g Wasser 0.53 mg Mol. $BaSiO_3.6\,H_2O$.[3] Die Lösung reagiert stark alkalisch, und wir können annehmen, dafs das gelöste Salz hydrolysiert ist.

In einigen Reihen von Versuchen wurde die Absorption bestimmt: sogleich nach der Gelbildung, nach einigen Stunden, nach einem Tage, nach 1 oder 2, 3 Wochen, nach 2 Jahren. Wenn nicht sogleich nach der Mischung abfiltriert war, wurden die Flaschen genügend geschüttelt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich erstens, dafs bei schwachen Lösungen, welche ursprünglich nur 0.1 Mol. Baryt oder noch weniger auf 1 Mol. SiO_2 enthalten, die Menge Baryt, welche in Lösung bleibt, geringer ist, als der Löslichkeit vom Bariumsilikat entspricht

---

[1] Eine nähere Untersuchung mufs klar legen, ob der geringe Wasserverlust zwischen 7 und 1.5 mm schon einer Zersetzung des Hydrats bei 15°, oder möglicherweise einer Erhöhung seiner Dampfspannung durch kleine Temperaturwechsel, oder anderen kleinen Ursachen zugeschrieben werden mufs.

[2] Siehe meine 3. Abh. C. Die Umsetzung von krystallinischen Hydraten in amorphe Substanzen. *Z. anorg Chem.* **18** (1898), 126—128 und 144—146.

[3] In Gewichtsteilen: 0.17 $BaSiO_3.6\,H_2O$ löslich in 100 Wasser bei 15°.

(0.53 mg Mol. in 100 g Wasser), indem doch Kieselsäure genug in Lösung bleibt. Da nun die anwesende Menge Baryt reichlich genügte, um so viel Bariumsilikat in Lösung zu halten, als dessen Löslichkeit entspricht, so erhellt es, dafs der Baryt gröfstenteils im Gel absorbiert wird, der Lösungskraft des Wassers entgegen.

Tabelle III.

Ursprüngliches Verhältnis zwischen SiO_2 u. $Ba(OH)^2$ in Molek.	In 100 g Endlösung gelöst	
	mg-Mol $Ba(OH)^2$	mg-Mol SiO_2
1 : 0.06	0.13	0.55
1 : 0.07 [5]	0.17	0.50
1 : 0.11	0.22	0.72

Sind die Endlösungen konzentrierter, dann wird der Sol noch vollständiger koaguliert, denn in diesem Falle bleibt anfänglich noch weniger SiO_2 gelöst, als der Löslichkeit von Baryumsilikat entspricht (also unter 0.5), obgleich mehr Baryt in Lösung ist. Jedoch nach einiger Zeit kommt wieder mehr SiO_2 in die Lösung und steigt der Gehalt über die Löslichkeitszahl des Baryumsilikats hinaus (bis zu 0.22). Schliefslich wird es konstant (± 0.7), gleichgültig ob sich Krystalle von Baryumsilikat abgesetzt haben oder nicht. Das alles ergibt sich aus der Tab. IV. Wo in dieser und in den Tab. IV—VI zwei oder mehr Zahlen in derselben Spalte unter einer Folgenummer angegeben sind, entsprechen diese ebensovielen Versuchen. Auch die meisten Bestimmungen, wobei nach verschiedenen Zeiten analysiert wurde, gehören absonderlichen Versuchen an.

(S. Tabelle IV, S. 397.)

Aus diesen Versuchen läfst sich kein Verhältnis zwischen dem Gehalt an Baryt und an Kieselsäure in der Endlösung ableiten. Ob viel oder wenig Baryt in Lösung ist, die Menge Kieselsäure wird schliefslich dieselbe.

In der folgenden Tabelle V sind die durch 1 Mol. SiO_2 absorbierten Mengen Barytmolekulen angegeben und in der Tabelle VI die Konzentrationen der zugehörigen Endlösungen.[1] Die Versuche sind geordnet nach dem ursprünglichen Verhältnis von BaO auf

[1] Die Versuche mit den Folgenummern I—X in der Tabelle IV sind dieselbe wie in den Tabellen V und VI.

Tabelle IV.

Folge-Nr. d. Versuche	Ursprünglich anwesend auf 1 Mol. SiO_2 Mol. $Ba(OH)^2$	Gehalt der Endlösung an SiO_2 mg-Mol. SiO_2 in 100 g Wasser: Sogleich nach der Mischung	Nach 3 Stdn.	Nach 1 Tage	Nach 1 Woch.	Nach 2 Woch.	Nach 3 Woch.	Nach 2 Jahr.
I	0.06			0.55				
II	0.07[5]			0.50				
III	0.11	0.77		0.72	0.72			0.77
IV	0.2	1.0		0.88	1.0			0.77
V	0.3	0.39		1.0				
VI	0.4	0.33	0.44	0.66 0.72	0.84			
VII	0.5[2]—0.5[5]	0.28	0.28	0.7	0.88	1.1	1.2	
VIII	0.6				0.83			0.75[1]
IX	0.7			0.60				0.67[1]
X	0.7—1.0				0.66 0.72[1]			

[1] Bei diesen Versuchen haben sich Krystalle von Baryumsilikat an der Wand der Flasche abgesetzt.

1 Mol. SiO_2; die Mengen Kieselsäure waren ungefähr dieselben, die Mengen Wasser (Sol und Barytlösung zusammen) differierten nicht viel; jedoch bei der Absorption kommt es schliefslich nur auf die beiden Endkonzentrationen an, die erreicht werden: nämlich den Gehalt des Hydrogels an absorbiertem Baryt und den Gehalt der filtrierten Flüssigkeit an gelöstem Baryt.

(S. Tabelle V, S. 398.)

Aus diesen Zahlen meine ich, dafs folgt:

1. Sogleich bei der Gelbildung wird Baryt im Gelgewebe absorbiert. Die Absorption nimmt noch einige Zeit zu, so dafs bei stärkeren Lösungen das Gleichgewicht nach einem oder mehr Tagen in Abhängigkeit von der Konzentration erreicht wird. Die Konzentration der Lösung nimmt also noch einige Zeit ab, wonach die beiden Konzentrationen eine Grenze erreichen, welche für die stärkeren Lösungen beträgt: ± 0.55 Mol. $Ba(OH)^2$ auf 1 Mol. SiO_2 für die Absorption, $\pm 1.7—1.2$ mg Mol. $Ba(OH)^2$ in 100 g Wasser für die Lösung.

2. Je verdünnter die Lösung, je schneller und verhältnismäfsig mehr absorbiert wird, in Übereinstimmung mit dem allgemeinen

Tabelle V.

Folge-Nr. d. Versuche	Ursprünglich anwesend auf 1 Mol. SiO_2: Mol. $Ba(OH)^2$	Absorbiert durch 1 Mol. SiO_2: Mol. $Ba(OH)^2$ Sogleich nach der Mischung	Nach 3 Stdn.	Nach 1 Tage	Nach 1 Woch.	Nach 2 Woch.	Nach 3 Woch.	Nach 2 Jahr.
I	0.06			0.05[2] 0.05[4]				
II	0.07[5]			0.06				
III	0.11	0.08		0.1				0.09[5]
IV	0.21	0.14		0.20	0.19			0.2
V	0.3	0.18[5]		0.27				
VI	0.4	0.20	0.25	0.32 0.30	0.37			
VII	0.52—0.55	0.19	0.32[1]	0.46 0.46 0.47 0.49	0.50	0.51	0.55	
VIII	0.6				0.56			0.57[2]
IX	0.7	0.20			0.57			0.62[2]
X	0,7—1.0				0.70[2] 0.77[2] 0.95[2]			

[1] Nach einigen Stunden mehr { 0.30 / 0.36

[2] Krystalle von Baryumsilikat gebildet, wodurch diese Absorptionszahlen allen zu hoch sind. In VIII waren einige Krystalle gebildet, in IX noch mehr.

(S. Tabelle VI, S. 399.)

Gesetz der Absorption, dafs die Absorptionskraft für kleine Mengen sehr stark ist und abnimmt, je nachdem schon mehr absorbiert ist.

3. Auch bei diesen Absorptionserscheinungen bestätigt es sich, dafs eine Zunahme der Konzentration des Gels an absorbierte Substanz eine viel stärkere Zunahme der Konzentration der Lösung erheischt. Für verdünntere Endlösungen erhellt dies schon bald, für die konzentrierteren erst nach einem oder mehreren Tagen, wie die folgende Tabelle erläutert:

(S. Tabelle VII, S. 399.)

Wenn die Absorption und dementsprechend auch die Konzentration der Endlösung die oben erwähnte Grenze erreicht oder diese überschritten hat, dann werden je nachdem Krystalle von Baryumsilikat nach kürzerer oder längerer Zeit aus der Flüssigkeit abgesetzt,

Tabelle VI.

Folge-Nr. d. Versuche	Ursprünglich anwesend auf 1 Mol. SiO_2 Mol. $Ba(OH)^2$	Gehalt der Lösung an mg-Mol. $Ba(OH)^2$ in 100 g Wasser: Sogleich nach der Mischung	Nach 3 Stdn.	Nach 1 Tage	Nach 1 Woch.	Nach 2 Woch.	Nach 3 Woch.	Nach 2 Jahr.
I	0.06			0.12 0.15				
II	0.07[5]			0.17				
III	0.11	0.38			0.22			0.22
IV	0.21	0.44		0.36	0.39			0.36
V	0.3	1.5		0.70				
VI	0.4	2.6	1.66	1.11 1.08	0.78			
VII	0.52—0.55	3.5	2.33[1]	1.11 1.38 1.05 1.11	0.67	0.55	0.50	
VIII	0.6				1.39			1.0[2]
IX	0.7	5.5			1.77			1.1[2]
X	0.7—1.0				1.7—1.4[2]			

[1] Nach einigen Stunden { 2.0 / 1.9[5]

[2] Krystalle aus der Lösung abgesetzt.

Tabelle VII.

	Nach 1 Tage: mg-Mol. $Ba(OH)^2$								
Absorbiert durch 1 mg-Mol SiO_2	0.05[3]	0.06	0.1	0.21	0.27	0.31	0.46		
Gelöst in 100 g Endlösung	0.13[5]	0.17		0.36	0.7	1.1	1.2		
	Nach 1 Woche: mg-Mol. $Ba(OH)^2$								
Absorbiert durch 1 mg-Mol. SiO_2			0.1	0.19		0.37	0.50	0.56	0.57[5]
Gelöst in 100 g Endlösung			0.22	0.39		0.78	0.67	1.39	1.77

wie die Versuche VIII (nach 2 Jahren), IX (nach 2 Jahren) und X (nach einer Woche) auf den Tabellen V und VI angeben. Ist soviel Baryt in der Lösung, dafs diese Grenze noch weiter überschritten werden kann, dann entstehen schon innerhalb einer Woche Krystalle.

Ist ursprünglich ein Übermafs von Baryt da, dann setzt sich der erst entstandene Hydrogel bald in krystallinisches Baryumsilikat, also in eine chemische Verbindung, gänzlich um, $BaO.SiO_2 6H_2O$.

Wie diese Umsetzung geschieht, kann ich nicht näher erläutern, nämlich ob die Gelteilchen, wenn die Absorption über 0.5 Mol. gestiegen ist, sich unmittelbar umsetzen oder ob die Krystalle aus der Lösung entstehen. Ich beobachtete bei den Versuchen VIII und IX eine Absetzung der Krystalle an der Glaswand. In dem Gel selbst beobachtete ich noch keine Krystalle. Beachtenswert ist es auch, dafs die Lösung zuerst reicher wird an Baryt und an Kieselsäure, als der Löslichkeit des Baryumsilikats $BaSiO_3.6H_2O$ entspricht. Doch ist eine weitere Untersuchung des Prozesses geboten.

Die Niederschläge, welche entstehen, wenn Lösungen von alkal. Erd- oder Erd- oder Metallsalzen mit einer Alkalisilikat-Lösung gemischt werden, sind kolloidal. Die Zusammensetzung derselben mufs noch näher untersucht werden. Wie alle Hydrogels absorbieren sie aus der Lösung eine bedeutende Menge des entstandenen Alkalisalzes, welches sich schwer auswaschen läfst.

Leiden, Anorg. Chem. Lab. der Universität, Juni 1903.

Anhang.

Notiz über die Krystallform von $BaSiO_3.6H_2O$.

Von F. M. Jaeger.[1]

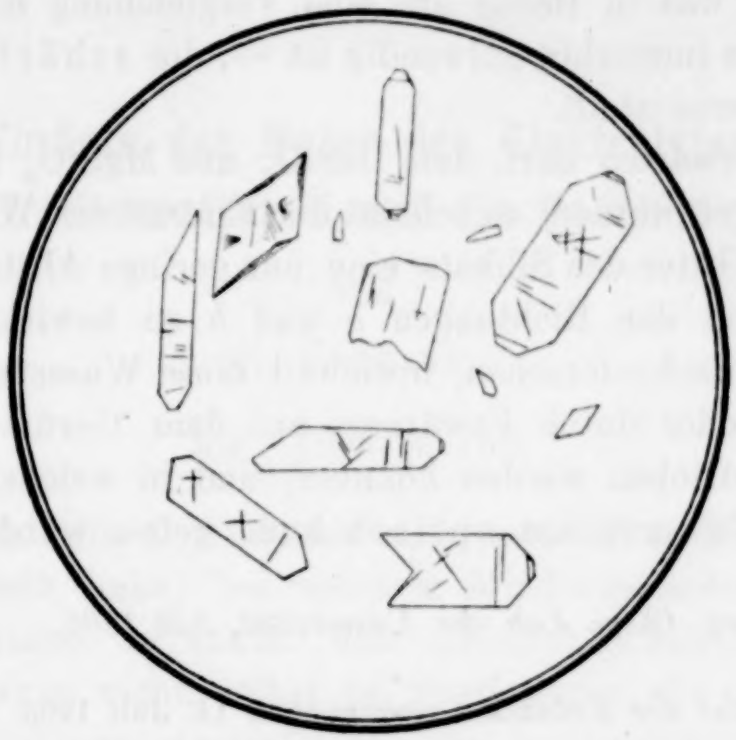
Mit 1 Figur im Text.

Die auf S. 394 erwähnten Kryställchen des Baryumsilikats gehören dem Rhombischen System an, und zwar ist die zugehörige Symmetrie diejenige der rhombisch-bipyramidalen Klasse. Der Habitus der 5—120 $\mu\mu$ messenden, farblosen Krystalle ist täflig, nach {001}, wobei die Blättchen öfters nach der Makrodiagnale in die Länge gezogen, und von parallellogrammatischem oder hexa- oder oktogonalem Umrifs begrenzt erscheinen. Die sehr durchsichtigen Kryställchen sind in vielen Fällen zu ungesetzmäfsig ver-

[1] Herr Dr. Jaeger hat auf meine Bitte die mikroskopische Krystallbestimmung für mich unternommen, wofür ich ihm hier meinen besten Dank sage.

wachsenen Gruppen vereinigt; daneben finden sich aber zahlreiche einzelne Individuen.

Die beobachteten Formen sind: $c = \{001\}$; $a = \{100\}$; $m = \{110\}$; $q = \{011\}$; vielleicht, aber nur sehr untergeordnet, noch $b = \{010\}$.



$BaSiO_3 + 6\,H_2O$.

Die nach sorgfältiger Zentrierung des Mikroskoptisches gemessenen Winkel waren bei den einzelnen Krystallen sehr konstant; als Mittelwert für die um $\pm 10'$ schwankenden Werte wurde gefunden:

	Gemessen	Berechnet
$m : a = (110) : (100)$	$55^0\ 50'$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$68^0\ 3'$	$68^0\ 20'$
$m : b = (110) : (010)$	$34^0\ 17'$	$34^0\ 10'$

Daraus ergibt sich:

$$\breve{a} : \bar{b} = 1.022 : 1$$

während das Verhältnis der c-Achse zu b infolge der winzigen Gröfse der Kryställchen nicht bestimmt werden konnte.

Die Krystalle spalten nach $\{110\}$, $\{100\}$ und $\{011\}$.

Die Doppelbrechung ist ziemlich schwach; die Auslöschungsrichtungen auf $\{001\}$ sind normal zur Kante $a : c$ orientiert.

Die mit dieser Kante parallelle Hauptschwingungsrichtung ist die Richtung der kleineren Ätherelastizität; die Lage der optischen Achsenebene war, selbst mit Öl-Immersion ($n = 1.55$), nicht gut be-

stimmbar; es bleibt zweifelhaft, ob {001} die Achsenebene oder dieselbe $\perp$ zur zweiten Mittellinie ist.

Ich möchte hier zum Vergleich die Parameter des wasserfreien Enstatits anführen ($MgSiO_3$). Hier ist das Verhältnis $a:b=1.031:1$, wenn man, — was in Bezug auf eine Vergleichung mit den monoklinen Pyroxene immerhin notwendig ist —, die schärfere Prismenwinkel nach vorne stellt.

Da man erwarten darf, dafs $BaSiO_3$ und $MgSiO_3$ fast dieselben Parameter zeigen werden, so scheint der Eintritt des Wassermolekelgitters in das Gitter des Silikats eine nur geringe Abstandsänderung der Moleküle in den Richtungen a und b zu bewirken. Es wäre vom Interesse nachzuforschen, inwieweit diese Wassermoleküle über Schwefelsäure oder durch Erwärmen aus dem Gerüst der Silikatmoleküle ausgetrieben werden könnten, und in welcher Weise sich dabei dieser Wasserverlust optisch kund geben würde.

Leiden, Anorg. Chem. Lab. der Universität, Juli 1903.

Bei der Redaktion eingegangen 14. Juli 1903.

Über den Einfluſs der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung.

Von

R. Kremann.

Mit 1 Figur im Text.

Vor kurzem teilte C. Frenzel[1] u. a. mit, daſs er Untersuchungen darüber angestellt habe, bei welchem Mindestpotentiale sich Ozon bei der Elektrolyse in saurer und alkalischer Lösung bilde. Es gelang C. Frenzel nicht, selbst bei Spannungen, die 0.3 Volt höher als das Hydroxylionenpotential lagen, den qualitativen Nachweis des Auftretens von Ozon im Anodengas zu liefern.

Da ich im hiesigen Institute auf Veranlassung von Herrn Prof. Nernst Versuche ähnlicher Art anstellte, die zu Resultaten führten, welche teilweise in voller Übereinstimmung mit den Beobachtungen von C. Frenzel standen, so möchte ich hier kurz über meine Versuche berichten.

Gräfenberg[2] hatte in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Luther[3] und Brand[4] den Wert des Ozonpotentials zu 1.66 Volt gefunden und die Annahme gemacht, daſs die elektrolytische Bildung und der Zerfall des Ozons durch Entladung bezw. Bildung von je sechs Hydroxylionen nach der Gleichung:

$$6\,OH' \rightleftarrows O_3 + 3\,H_2O \pm 6\,F$$

erfolge. Während auf Grund dieser Annahme — wie C. Frenzel l. c. in eingehender Weise ausführt — der für eine bestimmte

---

[1] C. Frenzel, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 487.

[2] Gräfenberg, Beiträge zur Kenntnis des Ozons, Inauguraldissertation Göttingen 1903.

[3] Luther, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 645. Anm.

[4] Brand, *Drudes Ann.* 7 (1902), 468.

Konzentration bekannte Wert der Ozonelektrode sich für andere Konzentrationen nach der Formel $\pi = \frac{RT}{6F} \ln \frac{p_1}{p_2}$ berechnen läfst, lassen die Messungen von Luther und Inglis[1] die Benutzung der Formel $\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2}$ als richtiger erscheinen, was darauf hinweisen würde, dafs die Bildung bezw. der Verbrauch von einem Molekül Ozon nur ein Hydroxylion erfordern, bezw. erzeugen würde. Mit jeder der beiden Anschauungen steht die Annahme im Einklang, dafs sich Ozon theoretisch von einem anodischen Potential von 1.68 Volt an bilde, und zwar bei verschiedenen Elektrolyten in gleicher Menge, solange man unter dem Zersetzungspunkt des betreffenden Anions bleibt.

Zweck der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen war, einerseits festzustellen, ob sich diese theoretischen Forderungen experimentell würden bestätigen lassen, andererseits, welchen sekundären Einflufs der Elektrolyt auf die Ozonbildung nehmen würde. Der erste Teil der Frage konnte leider nicht beantwortet werden. Um nämlich konstant niedrige Anodenpotentiale von 1.7—2 Volt und zugleich brauchbar grofse Stromintensitäten zu erhalten, mufste ich eine grofse Platinelektrode von 336 qcm beiderseitiger Oberfläche verwenden. Als Elektrolysiergefäfs verwendete ich ein U-Rohr, dessen Anodenschenkel mit einem eingeschliffenen Glasstopfen versehen war, der die Elektrode eingeschmolzen trug und seitlich oben ein Ableitungsrohr für die entweichenden Anodengase besafs. Behufs Messung des anodischen Potentials war dieser Schenkel mittels eines Glashahnes mit einer Wasserstoffelektrode in Verbindung. Von dem entstandenen Anodengas wurden stets je 142 ccm durch eine neutrale Jodkaliumlösung geleitet und das nach dem Ansäuern durch das Ozon ausgeschiedene Jod mit $^1/_{100}$-n Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die Anodenpotentiale wurden teils nach der Kompensationsmethode, teils, wenn sie über 2.6 Volt lagen, nach der Fechnerschen Methode gemessen.

Doch möchte ich gleich hier bemerken, dafs die in Tabellen weiter unten mitgeteilten Anodenpotentiale, besonders wenn sie über 3 Volt liegen, nicht die eigentlichen, auf eine Normal-Wasserstoffelektrode bezogenen anodischen Spannungen bedeuten, da sich den-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 203.

selben, wahrscheinlich wegen eines infolge der hohen Stromdichten sich in stärkerem Mafse bemerkbar machenden Übergangswiderstandes, das Glied $i \cdot w$ addiert. Übereinstimmend mit den Beobachtungen von C. Frenzel fand ich, dafs das Potential dauernd stieg und bei dessen Konstanterhaltung die Stromintensität weit über die Hälfte ihres anfänglichen Wertes sank. Während es Gräfenberg[1] gelang, durch vorgelegte Jodkaliumlösung die Ozonbildung soweit zu konstatieren, bis jede Sauerstoffentwickelung aufhörte — das war bei 1.72 Volt — konnte ich bei meiner Versuchsanordnung unter 2 Volt Ozon weder durch Geruch[2] noch durch Bläuung von Jodkaliumstärke bei keiner der untersuchten Säuren (H_2SO_4, $H_2Cr_2O_7$, H_3PO_4) nachweisen. Die bei höheren Potentialen hier nnd da aufgetretene spurenhafte Bläuung erscheint mir zu unsicher, um irgend etwas bestimmtes aussagen zu können.

Ein sicheres Auftreten einer mefsbar kleinen Menge Ozon — etwa 0.01% — konnte ich bei verschiedenen Säuren bei verschiedenen Spannungen konstatieren, wie es die beigefügten Zahlen zeigen:

Säure	Anod. Potential während Stromdurchganges	Anod. Potential bei ausgeschaltetem Strom
H_2SO_4 (4 Mol i. L.)	2.41 Volt	1.77 Volt
$H_2C_2O_7$ (3 Mol i. L.)	2.62 „	1.74 „
H_3PO_4 (3.3 Mol i. L.)	2.92 „	1.73 „

Den Grund dieser geringen Ozonausbeute kann man einerseits in der geringen Stromdichte — dieselbe betrug gegen Ende der Versuche nur einige Tausentel Amp. pro qcm — finden, andererseits zeigte sich, dafs bei gleichem Potential und gleicher Stromdichte die Ozonausbeute in den Fällen gröfser wird, in denen die Anodenfläche kleiner ist. Die beifolgenden an blanken Platinelektroden in Schwefelsäure erhaltenen Versuchsergebnisse zeigen diesen Einflufs recht deutlich:

(S. Tabelle, S. 406.)

Man kann daher die Annahme machen, dafs das primär gebildete Ozon durch Platin katalytisch zerstört werde und sich dem Nachweis entzieht. Hierfür spricht noch der Umstand, dafs es bei

---

[1] l. c.

[2] Ich möchte bemerken, dafs der Geruch das empfindliche Reagens auf Ozon ist. Man kann Ozon riechen, ohne dafs der Nachweis mit Jodkaliumstärke gelingt.

Gröfse und Form der Elektrode	Stromintensität in Amp.	Stromdichte pro 1 ccm eins. Oberfläche	Anod. Potential während Stromdurchganges	Ozonausbeute in %
Platinspitze von 0.1 qcm allseitiger Oberfläche	0.25	2.5	3.10	0.81
Platinblech von 4 qcm beiderseitiger Oberfläche	3.0—2.6	0.7	3.10	0.48
Platinblech von 4 qcm beiderseitiger Oberfläche	2.0	0.5	2.95	0.38
Platinblech von 1 qcm beiderseitiger Oberfläche	0.5	0.5	3.00	0.59

Anwendung von platinierten Platinelektroden, die ja eine ungleich gröfsere Oberfläche zur Verfügung stellen, nicht möglich war, Ozon auch nur qualitativ nachzuweisen.

Um mich vom katalytischen Einflufs des Platins unabhängig zu machen, verwendete ich nunmehr eine Bleifolie von 168 cm beiderseitiger Oberfläche als Anode.

Bei 2 Volt konnte ich in diesem Falle bei sämtlichen untersuchten Säuren Ozon nachweisen, doch wieder nur in jener minimalen Menge wie früher am Platin. Unter dieser Spannung konnte ich Ozonbildung mit Sicherheit nicht konstatieren.

Es wirkt also auch Bleisuperoxyd katalytisch zerstörend auf Ozon, was auch Luther und Inglis [1] annehmen und meine weiteren Versuche bestätigten. Um nun bei gröfserer Ozonausbeute vergleichbare Zahlen für den Einflufs von Elektrolytnatur und Elektrodenmaterial zu erhalten, arbeitete ich im folgenden mit kleinen Metallflächen, bezw. Metallspitzen als Elektroden.

Hierdurch hatte ich einerseits die Ozonausbeute infolge der hohen Stromdichte, deren günstigen Einflufs Jeremin [2], Houzeau [3] und neuerdings Targetti [4] gezeigt hatten, gesteigert, andererseits waren die gemessenen anodischen Potentiale so hoch geworden, dafs die oben erwähnten Einflüsse sich stark bemerkbar machten. Es seien deshalb die in manchen Fällen zu hoch gefundenen Anodenpotentiale nur zur allgemeinen Orientierung beigefügt. Im folgendem habe ich aus dem recht umfangreichen Tatsachenmaterial diejenigen

[1] l. c.
[2] Jeremin, *Compt. rend.* **38** (1854), 391.
[3] Houzeau, *Compt. rend.* **43** (1856), 37.
[4] Targetti, *Nuovo Cim.* [4] **10** (1899), 360—365.

Zahlen herausgegriffen und tabellarisch zusammengestellt, die ein Bild für jene erwähnten Einflüsse, Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmateriales zu geben imstande sind.

A. Versuche in saurer Lösung:

I. An einer Platinspitze von 0.1 qcm Oberfläche mit einer Stromintensität von 0.5 Amp.

Säure	Konz. der Säure in Mol im Liter	Anodisches Potential während Stromdurchganges	Ozonausbeute in %
a) H_2SO_4			
	0.5	3.66	0.68
	2.5	3.72	1.35
	4.0	3.86	2.12
	4.5	3.88	1.87
	6.0	3.90	1.35
b) $H_2Cr_2O_7$			
	0.25	4.40	0.06
	1.75	4.13	0.81
	3.00	4.11	1.40
c) H_3PO_4			
	5.0	4.81	0.09
	3.3	4.89	0.05

II. Versuche an einer blanken Platinanode von 1 qcm einseitiger Oberfläche mit einer Stromintensität von 0.5 Amp.

	Konz. Mol i. L.	Anod. Potential	Ozonausbeute
a) Schwefelsäure			
	0.5	2.69	0.30
	2.5	2.71	0.60
	4.5	2.82	1.10
	6.0	2.88	1.09
b) Chromsäure			
	0.75	2.79	nur noch qualitativ nachweisbar
	3.00	2.87	
c) Phosphorsäure			
	1.7	3.33	nur noch qualitativ nachweisbar
	5.0	3.20	

III. Versuche unter sonst gleichen Bedingungen wie oben mit einer platinierten Platinanode.

a) Schwefelsäure	4.5 Mol i. L.	2.20	Anod. Potential	Ozon selbst qualitativ nicht nachweisbar
b) Chromsäure	3.0 „	2.26	„	
c) Phosphorsäure	5.0 „	2.42	„	

IV. Versuche an einer Bleisuperoxydspitze von 0.1 qcm Oberfläche mit 0.5 Amp.

	Mol i. L.	Anod. Potential	Ozonausbeute
a) Schwefelsäure:			
	0.5	2.62	2.51
	2.5	2.51	3.05
	4.5	2.66	3.42
	6.0	2.55	3.54
b) Chromsäure:			
	1.75	2.61	0.08[1]
	3.0	2.52	0.09
c) Phosphorsäure:			
	0.3	4.2	0.48
	1.7	4.0	0.68
	5.0	3.7	1.49

V. Versuche an Bleisuperoxydplatten von 1 qcm einseitiger Oberfläche mit 0.5 Amp. Stromintensität.

	Mol. i. L.	Anod. Potential	Ozonausbeute
a) Schwefelsäure:			
	0.5	2.20	0.41
	2.5	2.23	0.41
	4.5	2.38	0.50
	6.0	2.26	0.48
b) Chromsäure:			
	1.75	2.35	0.05
	3.0	2.26	0.06
c) Phosphorsäure:			
	1.7	2.72	0.41
	5.0	2.67	0.50

VI. Versuche mit Goldelektroden:

Eine Goldspitze von 0.1 qcm Oberfläche gab mit 0.5 Amp. in Schwefelsäure (0.5 Mol. im Liter) bei einem Anodenpotential von 3.37 Volt 0.06% Ozon. In Säuren höherer Konzentration waren die Versuche nicht fortzusetzen, da die Goldelektrode schon nach $^1/_2$ bis 1 Stunde in ein braunes Pulver zerfielen. An einer Goldplatte von 1 qcm Oberfläche erhielt ich mit 0.5 Amp. nur 0.01% Ozon. Auch diese wurden angegriffen, selbst dann als ich die Stromintensität auf den zehnten Teil herabsetzte. Die Tatsache, dafs Goldanoden unter diesen Umständen angegriffen werden, hatten 1802 Grothus[2] und in neuester Zeit Luther und Inglis[3] konstatiert.

[1] Die geringe Ozonausbeute erklärt sich in diesem Falle möglicherweise dadurch, dafs die Bleianoden durch die Chromsäure angegriffen werden.

[2] Vergl. Schiel, *Lieb. Ann.* **159** (1871), 489.

[3] l. c. S. 207.

B. Versuche in Kalilauge:

Diese Versuche konnte ich nicht — wie die früheren in saurer Lösung — bei 12° mit Wasserkühlung durchführen, da bei dieser Temperatur Ozon in mefsbarer Menge im Anodengas nicht nachzuweisen war. Ich arbeitete daher in Eiskühlung.

I. Versuche an Platinspitzen von 0.1 qcm Oberfläche mit 0.5 Amp. ergaben:

Konzentr. der Kalilauge Mol im Liter	Anod. Potential	Ozonausbeute
0.2	5.9	kein Ozon
0.5	5.7	0.08
1.0	5.6	0.59
2.0	5.4	0.16
5.0	4.9	Ozon nur qualitativ nachweisbar[1]

II. An einer PbO_2-Spitze von derselben Gröfse erhielt ich mit 0.5 Amp. in normaler Kalilauge 0.05 % Ozon.

III. An einer Goldspitze erhielt ich kein Ozon. Auch in Kalilauge wurde dieselbe unter Bildung eines bräunlichen Pulvers aufgezehrt.

IV. An einer Nickelspitze erhielt ich gleichfalls kein Ozon. Doch blieb selbe vollständig intakt, was mit den Beobachtungen von Coehn und Osaka[2] im vollsten Einklange steht.

Bei Versuchen, in derselben Weise angestellt, wie ich oben angegeben habe, bei welchem Mindestpotential Ozon sich bildet, konnte ich in normaler Kalilauge bei 2.0 Volt Ozon qualitativ nachweisen.

Beistehendes Diagramm möge die Versuchsergebnisse in übersichtlicher Weise veranschaulichen. Die einzelnen Kurven stellen die Abhängigkeit der Ozonausbeute von der Konzentration des betreffenden Elektrolyten an einer bestimmten Elektrode vor. Als Ordinaten sind die Ozonausbeuten, als Abszissen die Konzentrationen eingetragen. Die beigefügten Zahlen beziehen sich auf die früher gegebenen Tabellen, aus denen auch die näheren Versuchsbedingungen zu ersehen sind.

Die gewonnenen Resultate lassen sich in folgender Weise allgemein zusammenfassen:

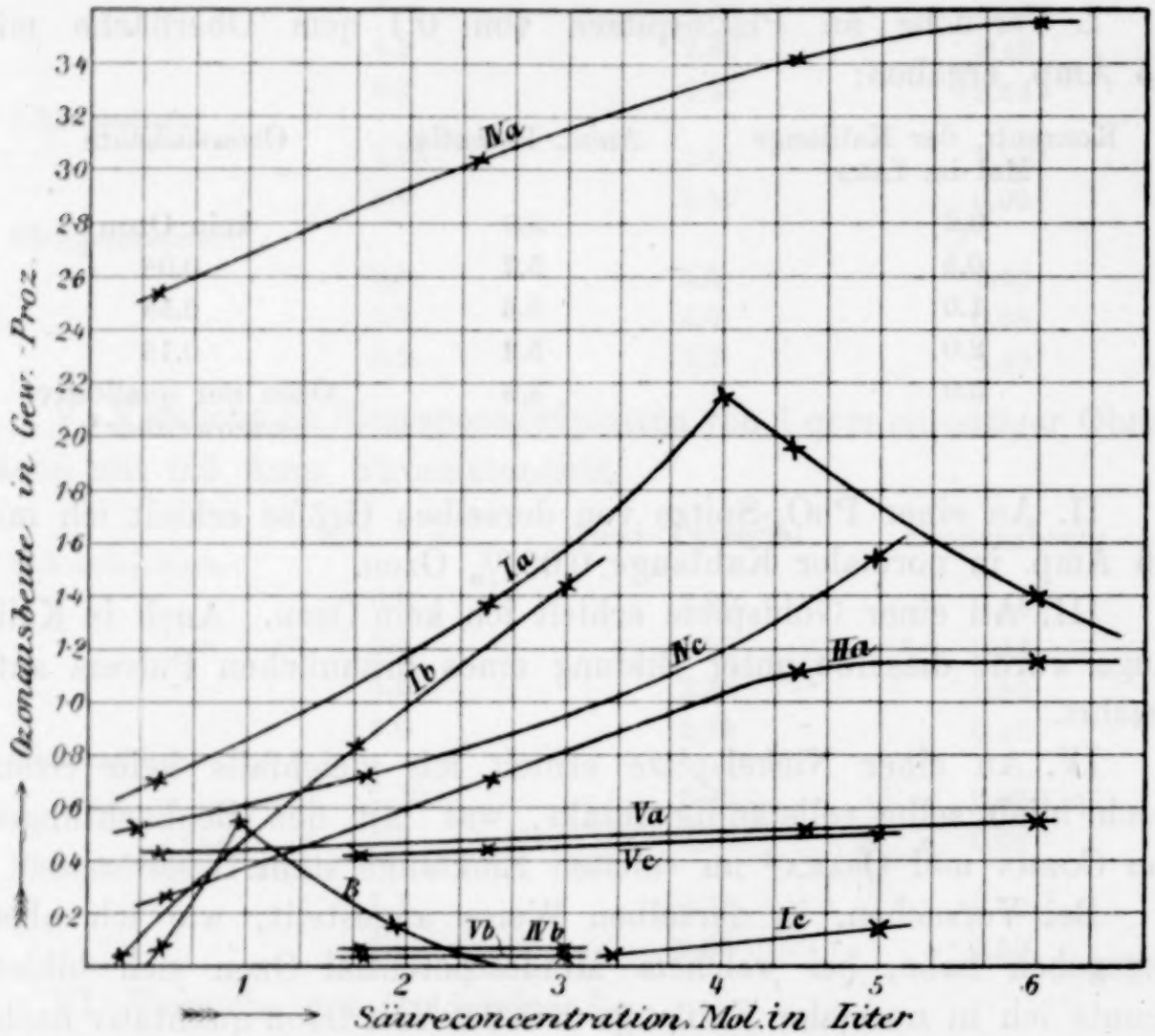
---

[1] Auch als ich in einer Eis-Kochsalzmischung elektrolysierte, konnte ich keine merklich stärkere Ozonbildung konstatieren.

[2] *Z. anorg. Chem.* **34**, 86.

1. Die Ozonbildung geht in schwefelsaurer Lösung weit besser an Bleisuperoxydspitzen als an Platinspitzen vor sich.[1]

2. Während an diesen bei einer Säurekonzentration von ca. 4 Mol im Liter ein Optimum der Ozonausbeute zu konstatieren ist (I a), ist dies an Bleisuperoxydspitzen nicht der Fall (IV a).



I a) Schwefelsäure, Platinspitze.
I b) Chromsäure, Platinspitze.
I c) Phosphorsäure, Platinspitze.
II a) Schwefelsäure, Platinblech 1 qcm.
IV a) Schwefelsäure, Bleisuperoxydspitze.
IV b) Chromsäure, Bleisuperoxydspitze.
IV c) Phosphors., Bleisuperoxydspitze.
V a) Schwefels., Bleisuperoxydplatte 1 qcm.
V b) Chroms., Bleisuperoxydplatte 1 qcm.
V c) Phosphors., Bleisuperoxydpl. 1 qcm.

B. Kalilauge an einer Platinspitze.

Überhaupt scheint es, dafs mit wachsender Oberfläche der Anode der Einfluſs der Konzentration der verschiedenen Säuren verschwindet (II a, V a, V c).

3. Alle verwendeten Elektrodenmaterialien schienen ozonzerstörend zu wirken (III, VI, B. 2, 3, 4), Bleisuperoxyd relativ am wenigsten (IV und V).

[1] Vergl. hierzu TARGETTI, l. c.

4. Schwefelsäure erweist sich als das günstigste Elektrolyt für die Ozonbildung für sämtliche Elektrodenmateriale. Bei Anwendung von Phosphorsäure zeigen sich Bleisuperoxydelektroden, für Chromsäure solche aus Platin als günstiger.

5. Ozon bildet sich aus Kalilauge nur bei tiefen Temperaturen und an Platinspitzen in meſsbarer Menge. Für Kalilauge, die 1 Mol. im Liter enthält, ist die Ozonausbeute ein Maximum (B).

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor W. Nernst und Herrn Professor A. Coehn für die überaus liebenswürdige Unterstützung, die sie mir während meiner Untersuchungen zu teil werden lieſsen, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Göttingen, Institut für physikalische und Elektrochemie, Juli 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1903.

Über Doppelsalze des Jod- und Bromkadmiums.

Von

Josef Maria Eder.

Die Doppelsalze von Ammonium-Kadmiumbromid und -jodid wurden in den letzten Jahren mehrfach untersucht, insbesondere von E. Tassilly[1] und H. Grossmann.[2] Ich selbst hatte im Jahre 1876 eine Reihe derartiger Doppelsalze zuerst hergestellt und genau studiert und die Resultate meiner Untersuchungen in der „Photographischen Korrespondenz“[3] publiziert, da die Doppelsalze Wichtigkeit für die Herstellung von jodierten photographischen Negativ-Kollodien besafsen. Die von mir dargestellten und analysierten Salze waren:

1. $2NH_4Br.2CdBr_2.H_2O$
2. $4NH_4Br.CdBr_2$
3. $KBr.CdBr_2.H_2O$
4. $4KBr.CdBr_2$
5. $2NaBr.2CdBr.5H_2O$
6. $4NaBr.CdBr_2$
7. $2NH_4J.2CdJ_2.H_2O$
8. $2NH_4J.CdJ_2.2H_2O$
9. $KJ.CdJ_2.H_2O$
10. $2KJ.CdJ_2.2H_2O$
11. $2NaJ.2CdJ_2.5H_2O$
12. $2NaJ.CdJ_2.6H_2O$.

Diese meine Publikation hat Herr E. Tassilly übersehen, wohl aber Herr H. Grossmann in seiner Abhandlung zitiert und meine Befunde durch seine neuerlichen eingehenden Untersuchungen bestätigt.

Nur einen kleinen Irrtum im Zitate S. 151 der Abhandlung

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [7] **17** (1899), 107.

[2] *Z. anorg. Chem.* **33** (1902), 149.

[3] *Phot. Korresp. Wien* **13** (1876), 83; auch enthalten in *Phot. Mitteilungen* **13**, 41.

des Herrn GROSSMANN[1] möchte ich richtigstellen. Meine 1876 publizierte Abhandlung über Kadmiumdoppelsalze ist nicht „von P. WESSELSKY analytisch bearbeitet", wie Herr GROSSMANN irrtümlich angibt, sondern die ganze Arbeit, auch der analytische Teil, ist ausschliefslich von mir selbst und zwar in dem seinerzeit dem Herrn Prof. WESSELSKY unterstehenden Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien ausgeführt worden.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **33** (1902), 151, Fufsnote 1.

Wien, k. k. Graphische Lehr- und Versuchsanstalt.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1903.

Literaturübersicht.

Allgemeines.

Physikalische Chemie, von Louis Kahlenberg. (*Amer. Chem. Soc.* **1901**, 117—20.)

Ein Abrifs der physikalischen Chemie. *R. Kremann.*

Beziehungen zwischen Metallen und Nichtmetallen, von Martin Geoffrey. (*Chem. News* **86**, 295—96.)

Verfasser vertritt den Standpunkt, dafs metallischer und nicht metallischer Zustand nur Phasen des betreffenden Elementes seien. Hierauf deute der Umstand, dafs mit zunehmender Temperatur der metalloide Charakter einem mehr metallischen Platz mache, z. B. durch Zunahme der Leitfähigkeit. *R. Kremann.*

Vierter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte, von H. Landolt, W. Ostwald und K. Seubert. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4028—30.)

Berichtigung zu der Tabelle über das Periodensystem der Elemente, von H. Biltz. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4241.)

Die Bedeutung der Änderung des Atomvolumen. III. Die Beziehung zwischen Änderung der Wärmekapazität und Änderungen der freien Energie, Reaktionswärme, Volumänderung und chemischer Affinität, von Th. W. Richards. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 129—54.)

Über die Zusammensetzung der Gashydrate, von de Forcrand. (*Compt. rend.* **135**, 959—61.)

Die spezifische Wärme von Gasen, von H. Crompton. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 188—89.)

Verfasser gibt eine neue Art der Berechnung von Molekularwärmen. Die so berechneten und beobachteten Werte stimmen recht nahe überein. *R. Kremann.*

Die Dampfdrucke und Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen. Teil II, von S. Young und E. C. Fortey. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 216—18.)

Nach den Untersuchungen der Verfasser gilt die von Young früher (*Journ. Chem. Soc.* **81**, 752) für den Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen aufgestellte Formel:

$$P = \frac{p\,P_A + (100-p)\,P_B}{100}$$

annähernd für verwandte Flüssigkeiten, auch wenn deren kritische Drucke sehr verschieden sind. Flüssigkeiten von normalem Molekulargewicht, die nicht in naher Beziehung zueinander stehen, lassen sich im Gegensatz zu einer Verallgemeinerung der Formel durch Speyers in den seltensten Fällen derselben unterordnen. *R. Kremann.*

Mitteilung über Mischungen von konstantem Siedepunkt, von S. Young. (*Journ. Chem. Soc.* **35**, 544.)

Verfasser untersucht die Zusammensetzung der Mischung von konstantem minimalem Siedepunkt, die bei der Destillation eines Tetrachlorkohlenstoff-Methylalkoholgemisches zu gleichen Volumina übergeht.

R. Kremann.

Die Dampfdrucke und Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen. Teil III, von S. Young. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 218—19.)

Folgt ein Flüssigkeitsgemisch der Youngschen Formel und sind die Dampfdrucke der beiden Komponenten nur wenig voneinander verschieden, so kann die Siedetemperatur des ersteren mittels der Formel

$$t = t_B + \frac{p}{100}\,(t_A - t_B)$$

berechnet werden.

Wird die Differenz zwischen den Dampfdrucken der einzelnen Komponenten gröfser, so läfst sich nicht mehr wie früher die Beziehung zwischen den Siedepunkten der Mischung und deren molekularer Zusammensetzung durch eine Gerade darstellen. Doch kann man auch diese Abweichungen nach Formeln, die Verfasser ermittelte, berechnen.

R. Kremann.

Über die latente Verdampfungswärme des Quecksilbers, von W. J. Kurbatoff. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 659—65.)

Die spezifische Wärme von Flüssigkeiten. von H. Crompton. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 236—37.)

Über die Grundlagen der Lösungstheorie, von Mathias Cantor. (*Ann. Phys.* [4] **10**, 205—13.)

Schichtbildung in Lösungen. Pseudomolekülverbindungen, von Alf Sinding-Larsen. (*Ann. Phys.* [4] **9**, 1186—97.)

Beim Abkühlen einer von unten her erwärmten Salzlösung, deren Konzentration nach oben hin abnimmt, tritt deutliche Schichtbildung in horizontaler Richtung auf.

Da für jeden Stoff eine bestimmte Anzahl solcher Schichten zu bestehen scheint, erklärt Verfasser dieses Phänomen mit einer Anziehung der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels. *R. Kremann.*

Über kolloidale Hydroxyde, von W. Biltz. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4431—38.)

Da von den Anionen das Nitration gegenüber dem Chlor- und Sulfation am schwächsten fällend auf Kolloide wirkt, ist anzunehmen, dafs die Zerlegung der Nitrate durch Hydrolyse besonders geeignet sei zur Herstellung kolloidaler Metallhydroxydlösungen. Die Versuche des Verfassers bestätigen dies. *R. Kremann.*

Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. Zweite Mitteilung. Verhalten der Eiweifskörper gegen Elektrolyte, von Wolfgang Pauli. (*Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol.* **3**, 225—46.)

Verfasser findet, dafs sich die eiweifsfällende Eigenschaft eines Elektrolyten additiv aus der Wirkung der Ionen desselben zusammensetzt. *R. Kremann.*

Über die Wirkung von Emulsin und anderen Fermenten auf Säuren und Salze, von Max Slimmer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4160 bis 4162.)

Allgemeine Theorie der Wirkung einiger Fermente, von V. Henri. (*Compt. rend.* **135**, 916—19.)

Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung, von G. Bredig. (*Ergebnisse der Physiologie* **1902**, I, 134—212.)

Der Verfasser gibt einen kurzen Abrifs dieses Gebietes der chemischen Mechanik, das er durch eigene Forschungen bedeutend bereichert hat. Im besonderen betont er die Analogie zwischen der Wirkung der Enzyme und der Kontaktwirkung anderer Katalysatoren, vornehmlich des kolloidalen Platins, die ihren Grund in der kolloidalen Natur der ersteren hätte. *R. Kremann.*

Die Phasenlehre, von J. H. van't Hoff. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4252—64 u. *Chem. Ztg.* **26**, 1171—72.)

Elektrochemische Theorien, von Louis Kahlenberg. (*Amer. Elektrochem. Soc.* **1**, 119—25.)

Verfasser will die Arrheniussche Theorie durch eine andere, bessere ersetzen, ohne jedoch selbst einen tatsächlichen Vorschlag zu machen. *R. Kremann.*

Elektrischer Ursprung der Molekularattraktion, von William Sutherland. (*Phil. Mag.* **24**, 625—45.)

Elektrische Eigenschaften dünner Metallhäute, von J. Patterson. (*Phil. Mag.* **24**, 652—78.)

Durchgang eines direkten Stromes durch eine elektrolytische Zelle, von S. L. Bigelow. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 603—28.)

Die schwachen Ströme, die durch einen Elektrolyten unter dessen Zersetzungsspannung hindurchgehen, werden nach den Versuchen des Verfassers nicht durch den dissoziierten Anteil des Elektrolyten transportiert, sondern durch die Wirkung der gelösten Gase. Diese verhalten sich wahrscheinlich wie stark verdünnte Gase, indem einzelne Gasmoleküle bei der Lösung negative Ladung annehmen. *R. Kremann.*

Der Reststrom bei der galvanischen Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem, von F. G. Cottrell. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 385—431.)

Der Verfasser bestimmt die Gröfse des Stromes, der nötig ist, um bei konstanter E.M.K. die durch dieselbe hervorgerufenen Konzentrationsunterschiede zu erhalten und so die Diffusionswirkung aufzuheben.

Er findet, dafs der dazu nötige Strom der Wurzel aus der Zeit umgekehrt proportional ist. *R. Kremann.*

Erregte Radioaktivität und Ionisation der Atmosphäre, von E. Rutherford und S. J. Allen. (*Phil. Mag.* **24**, 704—23.)

Ursache und Natur der Radioaktivität. II, von E. Rutherford und F. Soddy. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 174—92.)

Ionisation einer salzhaltigen Flamme, von Georges Moreau. (*Compt. rend.* **135**, 898—900.)

Die Leitfähigkeit der Flamme ist unipolar, indem vorzugsweise an der negativen Elektrode Ionisation auftritt, womit die Vorstellung der Bildung von ionisierend wirkenden Elektronen an derselben verknüpft ist. *R. Kremann.*

Halleffekt und Geschwindigkeit der Ionen von Salzdämpfen, von Georges Moreau. (*Compt. rend.* **135**, 1326—28.)

Selbststrahlende Materie, Atome, Elektronen, von Paul Köthner. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 1183—93.)

Verfasser schliefst seine äufserst übersichtlichen, lesenswerten Darlegungen über dieses so überaus literaturreiche Forschungsgebiet. *R. Kremann.*

Mitteilung über die Kondensationspunkte der Thorium- und Radiumemanation, von E. Rutherford und F. Soddy. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 219—20.)

Die radioaktive Emanation aus Thorium- und Radiumverbindungen

kann nach Versuchen der Verfasser bei tiefen Temperaturen niedergeschlagen werden. Beim Ansteigen der Temperatur verflüchtigt sich die Emanation wieder, und zwar annähernd bei -130^0, bezw. -135^0. *R. Kremann.*

Untersuchung der Leitfähigkeit gewisser Salze in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel, von Harry C. Jones und Charles F. Lindsay. (*Amer. Chem. Journ.* **28**, 329—70.)

Die meisten der untersuchten Salze zeigen in Wasser-Methylalkoholgemischen eine kleinere Leitfähigkeit, als in den reinen Lösungsmitteln, während sie in Methyl-Äthylalkoholgemischen kein Leitfähigkeitsminimum zeigen. Die Verfasser erklären diese Beobachtung durch die Annahme einer umgekehrten Proportionalität zwischen Dissoziation und Assoziation des Lösungsmittels. *R. Kremann.*

Löslichkeit, elektrolytische Leitfähigkeit und chemische Wirkung in flüssiger Cyanwasserstoffsäure, von Louis Kahlenberg und Hermann Schlundt. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 447—62.)

Die Verfasser bestimmen die oben zitierten Eigenschaften einer Reihe organischer und anorganischer Stoffe in flüssigem Cyanwasserstoff und kommen hierbei zu dem für die Verfasser augenscheinlich neuen Schlufs, dafs die Leitfähigkeit wesentlich von der „spezifischen" Natur des Lösungsmittels und der gelösten Substanz abhängig ist. *R. Kremann.*

Einfluſs des Lösungsmittels bei der elektrolytischen Leitung, von Harrison Eastman Patten. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 554—600.)

Elektrisches Leitvermögen von Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen, von W. A. Roth. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 209—24.)

Leitfähigkeit von Lösungen bei tiefen Temperaturen, von J. Kunz. (*Compt. rend.* **135**, 788—90.)

Verfasser widerlegt den durch Extrapolation gezogenen Schlufs von Kohlrausch, dafs bei -39^0 die Leitfähigkeit der Elektrolyte gleich Null wird, durch experimentelle Untersuchungen. *R. Kremann.*

Beziehungen des Atomgewichtes und der elektrolytischen Dissoziation zur physiologischen Wirkung, von W. Sigmund. (*26. Jahresber. der Staatsrealschule in Karolinenthal.*)

Weitere Untersuchungen über die entgiftenden Ionenwirkungen und die Rolle der Wertigkeit der Kationen bei diesen Vorgängen, von Jaques Loeb und William J. Gies. (*Pflügers Arch.* **93**, 246—68.)

Während Zusatz von Elektrolyten bestimmter Konzentration die Entwickelung des Funduluseies hemmt, kann diese den Kationen eigentümliche Wirkung durch Zusatz eines zweiten Elektrolyten aufgehoben werden. *R. Kremann.*

Das Lösungsgleichgewicht zwischen Silberchlorid, Silberoxyd und Lösungen von Kaliumchlorid und Hydroxyd, von A. A. Noyes und D. A. Kohr. (*Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 336—42, u. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1141—48.)

Die Phasenlehre und der Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht, und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält, von W. Reinders. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 225—40.)

Verfasser bekämpft die Nernstschen Versuche, die Phasenregel auf konstante galvanische Elemente anzuwenden, da ja Gleichgewicht in einem solchen erst dann eingetreten sein könnte, wenn dessen E.M.K. Null ist.

R. Kremann.

Ein Nachtrag zu „Störungen der kathodischen Depolarisation durch Kaliumchromat“, von Erich Müller. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 909 bis 914.)

Setzt man zu einer Kaliumjodatlösung Kaliumbichromat, so hört bei der Elektrolyse die Reduktion des ersteren auf, sobald die Spannung eine so hohe ist, dafs das Chromat zu Chromoxyd reduziert wird. Es bildet sich dann eine gegen reduzierende Kathodenwirkung schützende Diaphragmenschicht, die auch die Ursache ist, weshalb man nicht Chromatlösungen zu Chromoxyd reduzieren kann. Anwendung von Quecksilberkathoden jedoch, die die Diaphragmenbildung hindern, ermöglichen die Reduktion (vergl. Street, D.R.P. 109824.) *R. Kremann.*

Wärme- und Lichtstrahlung einiger Oxyde, von Ch. Féry. (*Ann. Chim. Phys.* **27**, 433—548.)

Photographie des ultraroten Eisenspektrums, von Hans Lehmann. (*Ann. Phys.* **9**, 1330—33.)

Flammenspektren, von C. de Walteville. (*Compt. rend.* **135**, 1329 bis 1332.)

Die Absorptionsspektra von Metallnitraten. Teil II, von W. N. Hartley. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 239—40.)

Radiophone Sensibilität des Chlorsilbers, von Charles Soret. (*Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **14**. 560—63.)

Durch intermittierende Belichtung der positiven Elektrode des Systems Ag—AgCl in HCl bringt der polarisierende Strom ein im Stromkreis befindliches Telephon zum Tönen. *R. Kremann.*

Die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor unter dem Einfluſs des Lichtes, von G. Dyson und A. Harden. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 191.)

Bei der Einwirkung von Licht auf getrocknetes Kohlenoxyd und Chlor tritt eine deutliche photochemische Induktion ein, deren Wirksamkeit verlangsamt wird, wenn das belichtete Gasgemisch ins Dunkle gebracht

wird. Nur Anwesenheit von Luft verringert die Lichtempfindlichkeit des Reaktionsgemisches, während z. B. Carbonylchlorid, Kohlenoxyd, Salzsäure, Dampf von Tetrachlorkohlenstoff und kleine Mengen Wasserdampf von kaum merklichem Einfluſs sind. *R. Kremann.*

Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure und das Verhalten der letzteren gegen Jodkaliumlösungen, von O. Kühling. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 1257—61.)

Salz- und Salpetersäure lassen in ihrer Wirkung auf ein Gemenge von Kaliumbichromat und Jodkalium keinen wesentlichen Unterschied erkennen, was auch zu erwarten war, da ja in äquimolekularen Gemengen, wie sie zum Versuche verwendet worden waren, die Wasserstoffionenkonzentration beider Säuren die gleiche ist. *R. Kremann.*

Die Theorie der Elektroaffinität von Abegg und Bodländer, von James Locke. (*Amer. Chem. Journ.* **28**, 403—10.)

Verfasser verwirft es, die Elektroaffinität als Prinzip einer chemischen Klassifikation zu verwenden. *R. Kremann.*

Anorganische Chemie.

Über atmosphärischen Wasserstoff, von Anatole Leduc. (*Compt. rend.* **135**, 860—61.)

Über das Verhältnis des Wasserstoffs in der atmosphärischen Luft, von Anatole Leduc. (*Compt. rend.* **135**, 1332—33.)

Über Wasser in einigen Beziehungen zur Luft, von F. Kohlrausch. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 193—201.)

Zur Theorie der Einwirkung der Halogene auf Alkalien, von F. Foerster und E. Müller. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 921—26.)

Über die Einwirkung von Jod auf Alkalien, von F. Foerster und K. Gyr. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 1—10.)

Bei der Einwirkung von Jod auf Alkalien stellen sich folgende Gleichgewichte ein:

$$J_2 + OH' \rightleftarrows HOJ + J'$$
$$HOJ + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O.$$

Es folgen aus diesen Gleichungen die experimentell bestätigten Tatsachen, daſs mit Abnahme der Jodidkonzentration oder Zunahme der Hydroxylionenkonzentration die für die Bildung von Hypojodit günstigen Bedingungen gegeben sind, und daſs andererseits Verminderung von Hydroxylionen, z. B. durch Bikarbonatzusatz, in der entgegengesetzten Richtung wirkt. Der Umstand, daſs schon in alkalischen Lösungen unterjodige Säure bestehen kann, zeigt, daſs dieselbe eine sehr schwache Säure ist und ihre Salze in wässeriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten sein müssen. In Lösung gehen die Hypojodite in Jodate über, und

zwar wahrscheinlicherweise analog, doch mit sehr viel gröfserer Geschwindigkeit als die Chloratbildung, durch Einwirkung der freien unterjodigen Säure auf das Hypojodit. Da sich bei Einwirkung neutraler Oxydationsmittel auf Jodkaliumlösungen neben freiem Jod auch Alkali bildet, mufs auch nach dem oben besprochenen Gleichgewicht in diesem Falle Hypojodid und weiterhin Jodat entstehen. *R. Kremann.*

Isometrische wasserfreie Sulfate der Formel $M''SO_4.R_2'SO_4$, von Frederic R. Mallet. (*Journ. Chem. Soc.* **81**, 1546—51, u. *Proc. Chem. Soc.* **18**, 198.)

Einwirkung von Salzsäure auf die Sesquisulfalte des Aluminiums, Chroms und Eisens, von A. Recoura. (*Bull. Soc. Chim. Paris* **27**, 1155—60.)

Über das Verhalten der Chromsäure gegen das Carosche Reagens, von A. Bach. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3940—43.)

Verfasser hatte früher (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3111 und **34**, 1520) aus dem Umstande, dafs das unverdünnte Carosche Reagens mit Permangansäureanhydrid $^1/_3$ mehr Sauerstoff entwickelt als dieses mit Hydroperoxyd, den Schlufs gezogen, dafs bei der hohen Säurekonzentration 3 Moleküle freie Überschwefelsäure zu einer höheren Persäure mit ozonartiger Sauerstoffverkettung zusammengetreten seien. Durch Einwirkung von Chromsäure wird jedoch, wie Verfasser nunmehr findet, nur dieselbe Sauerstoffmenge entwickelt wie in der Reaktion mit Hydroperoxyd, ebenso wie dies bei der Reaktion von verdünntem Caroschen Reagens mit Permangansäureanhydrid zutrifft. Verfasser hält nach seinen nunmehrigen Versuchen seine Ansicht über die Konstitution des Caroschen Reagens nicht mehr aufrecht. *R. Kremann.*

Über die Menge freien Wasserstoffs der Luft und die Dichte des atmosphärischen Stickstoffs, von Armand Gautier. (*Compt. rend.* **135**, 1025—32.)

Über die Darstellung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit, von G. von Knorre. (*Chem. Ind.* **25**, 531—36.)

Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des Stickstoffs bei niederen Drucken, von K. F. Fischer und H. Alt. (*Ann. Phys.* **9**, 1149—85.)

Überführung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure, von H. Giran. (*Compt. rend.* **135**, 961—63.)

Verfasser gelang es reine krystallisierte Pyrophosphorsäure zu erhalten, und bestimmte die Bildungswärme von Orthophosphorsäure aus flüssiger, fester und gelöster Pyrophosphorsäure. *R. Kremann.*

Thermische Studie über Metaphosphorsäure, von H. Giran. (*Compt. rend.* **135**, 1333—35.)

Arsenpentachlorid, von Ch. Baskersville und H. H. Bennet. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1070—72.)

Es gelang dem Verfasser, Arsenpentachlorid durch Einleiten von trockenem Chlor in Arsentrichlorid, das mit fester Kohlensäure gekühlt war, zu erhalten. *R. Kremann.*

Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende, von W. Markwald. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4239 bis 4240.)

Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Diamanten, von Otto Rosenheim. (*Chem. News* **86**, 247.)

Über die Entflammungstemperatur und die Verbrennung der drei Kohlenstoffmodifikationen, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **135**, 921—28.)

Über die Umwandlung von Diamant in schwarze Kohle während seiner Oxydation und die isomeren Umwandlungen der einfachen Körper während der Zersetzungen und Verbindungen, von Berthelot (*Compt. rend.* **135**, 1018—20.)

Die Umwandlung des amorphen Kohlenstoffs in Graphit, von Francis J. Fitzgerald (*Journ. Frankl.* **154**, 321—48.)

Die Umwandlung von amorpher Kohle in Graphit erfolgt nach Versuchen von Acheson besser durch Zuschläge von Oxyden. Die Ursache liegt nach Verf. in der Zwischenbildung von Carbiden, wie denn auch weitere Versuche zeigten, dafs die Bildung von Graphit durch Zersetzung von Carbiden schneller und ausgiebiger erfolgt, als durch Umwandlung reiner Kohle. *R. Kremann.*

Über die Nichtexistenz des von Deninger beschriebenen gasförmigen Kohlenstoffsulfides, von E. J. Russel und N. Smith. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 197 und *Journ. Chem. Soc.* **81**, 1538—42.)

Es gelang den Verfassern nicht, einen Beweis für die Existenz dieser Verbindung, welche Deninger (*Journ. prakt. Chem.* [2] **51**, 346) durch Erhitzen von Chloroform mit Natriumsulfid oder Jodoform mit Silbersulfid im Einschmelzrohr erhalten haben will, zu liefern. Es erscheint Verfassern die Existenz dieses Kohlenstoffsulfides höchst unwahrscheinlich. *R. Kremann.*

Die Konstitution der Metallcyanide, abgeleitet aus ihren synthetischen Reaktionen: Die Konstitution des Cyanwasserstoffs, von John Wade (*Journ. Chem. Soc.* **81**, 1596—1617.)

Beitrag zur Elektrolyse der Ameisensäure und Oxalsäure, sowie des Kaliumkarbonates, von Franz Salzer. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **8**, 893—903.)

Über die Konstitution der Hochofenschlacke, von Karl Zulkowski. (*Österr. Z. Berg-Hütt.* **50**, 647—51).

Früher teilte man die Silikate nach dem Verhältnis von Kieselsäure und Basen (Silicierungsgrad) ein. Wie Kieselsäure mit schmelzenden Alkalien Metasilikate bildet, bilden sowohl einige andere Säuren als auch Aluminiumoxyd und andere „Sesquioxyde“ analoge Verbindungen. Es spielt also Aluminiumoxyd in den Schlacken die Rolle einer Säure, wie denn auch die natürlichen Verbindungen der Kieselsäure mit Aluminiumoxyd keine Salze, sondern komplexe Aluminokieselsäuren seien. Man mufs daher zur Charakterisierung einer Schlacke den Sättigungs- oder Säuregrad, d. i. das Verhältnis von Säure- und Basenmolekülen ermitteln.

R. Kremann.

Über eine neue Darstellung des Siliciumhydrides Si_2H_6, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **135**, 1284.)

Über die Reduktion der Zirkonerde, von Edgar Wedekind. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3929—32.)

Verfasser studierte die Einwirkung von Bor und Silicium auf Zirkondioxyd und glaubt, ein Zirkoniumsilicid erhalten zu haben.

R. Kremann.

Über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron, von Richard Lorenz. (*Zeitschr. f. Elektrochemie* **8**, 873—74.)

Darstellung und Eigenschaften des Natriumhydrürs, von Henri Moissan. (*Bull. Soc. Chim.* **27**, 1144—48.)

Über das Verhalten von Natriumsulfat in wässeriger Lösung, von A. Hantzsch. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 202—6.)

Verfasser bestreitet die Richtigkeit der Angabe von Wyronboff (*Bull. Soc. Chim.* **25**, 105), nach der bei 25° aus ungesättigten, gleich konzentrierten Lösungen von Natriumsulfat, von denen die eine aus wasserfreiem Salz, die andere aus solchem mit $10H_2O$ hergestellt ist, im ersten Falle wasserfreies Natriumsulfat, im zweiten solches mit $10H_2O$ mit Alkohol gefällt wird. Verfasser meint, es falle immer nur Glaubersalz, wofern nicht durch Vermischen mit Alkohol die Temperatur über 32°, dem Umwandlungspunkt des Glaubersalzes, steigt. Es ist nach der Meinung des Referenten nicht ausgeschlossen, dafs Keime des wasserfreien Salzes, die beim Auflösen desselben in der Luft verblieben waren, die Ursache der Bildung dieses Salzes auch unter 32° sind. *R. Kremann.*

Über die Einwirkung des orthoarsenigsauren Natriums auf die Lösungen von Metallsalzen, von C. Reichard. (*Chem. Ztg.* **26**, 1141 bis 1145.)

Dreibasisches Natriumphosphat, von H. B. Eigelberner. (*Amer. Journ. Pharm.* **74**, 596—97.)

Über die Kryolithe, von E. Baud. (*Compt. rend.* **135**, 1337—39.)

Temperatur der Hartsalzbildung, von J. H. VAN'T HOFF und M. MEYERHOFFER. (*Sitzungsber. Kgl. pr. Acad. Wiss. Berlin* **1902**.)

Darstellung und Eigenschaften des Kaliumhydrürs, von HENRI MOISSAN. (*Bull. Soc. Chim.* **27**, 1140—44.)

Eine schnelle Methode zur Darstellung von krystallisiertem Ammoniumpentasulfid, von H. G. BYERS. (*Amer. Chem. Journ.* **28**, 490.)

Verfasser erhält die krystallisierte Verbindung durch Fällen einer konzentrierten, mit Schwefel gesättigten Lösung von Ammoniumsulfid mit gleichem Volumen 95%igem Alkohol. *R. Kremann.*

Zur Gewinnung metallischen Calciums, von KURT ARNDT. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **8**, 861.)

Durch Elektrolyse von Chlorcalcium, das im Lichtbogen eingeschmolzen wurde, gewinnt Verf. Calcium. *R. Kremann.*

Zur Darstellung von Calcium, von OTTO RUFF und WILHELM PLATO. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3612—19.)

Metallisches Calcium kann auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen werden; auf rein chemischem, durch Einwirkung von Natrium auf Calciumchlorid oder -jodid, oder durch Elektrolyse von geschmolzenen Halogenverbindungen des Calciums. MATTHIESSEN (*Ann. d. Chem.* **93**, 277) hatte den letzteren Weg eingeschlagen und durch Elektrolyse eines Gemenges von Calcium- und Strontiumchlorid nur ein, wie die Verfasser fanden, mit Strontium legiertes Calcium erhalten.

Die Verfasser unterwarfen daher reines Chlorcalcium mit hohen Stromdichten an einer Eisenkathode der Elektrolyse. Sie fanden, dafs hierbei die Verwendung von Porzellantiegeln unzweckmäfsig ist, da das abgeschiedene Metall Silicium aus der Tiegelwand unter Bildung von Calciumsilicid aufnimmt und hierdurch die leichte Schmelzbarkeit einbüfst. Sie empfehlen daher die von MUTHMANN (*Ann. Chem.* **320**, 231) beschriebenen Gefäfse, die von innen durch den Strom geheizt und äufserlich gekühlt werden. Die sich bildende Erstarrungskruste schützt dann die Tiegelwandungen. Wenn die Verfasser auch auf diese Weise aus reinem Chlorcalcium Metall gewinnen können, ist hierzu infolge der geringeren Dichte und des höheren Schmelzpunktes gegenüber dem MATTHIESSENschen Calcium-Strontiumgemisches (l. c.) der zu verwendende Stromaufwand ein gröfserer. Diesem Mifsstande helfen die Verfasser durch Zusatz von $CaBr_2$, CaJ_2 oder CaF_2 zu dem zu elektrolysierenden $CaCl_2$ ab, indem hierdurch der Schmelzpunkt erniedrigt und die Dichte erhöht wird. *R. Kremann.*

Über die Zusammensetzung des Chlorkalks, von W. TIESENHOLT. (I. Mitteilung.) (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**. 666—84.)

Zur Elektrochemie der Baryumverbindungen, von MAX M. HAFF. (*Chem. News* **86**, 283—84.)

Über das Verhalten von Chlormagnesium in Dampfkesseln, von Treumann. (*Zeitschr. öffentl. Chem.* **8**. 439—42.)

Das Verhalten von Chlormagnesium im Dampfkessel, von Kosmann. (*Chem. Ztg.* **26**, 1176.)

Verfasser vermifst es, dafs Ost bei seinen Versuchen (*Chem. Ztg.* **26**, 819, 845) die chemisch-physikalischen Ursachen des verschiedenen Verhaltens von Calcium- und Magnesiumsalzen gegen Eisen und Kupfer nicht besprochen. Es sei diesbezüglich auf die Referate von A. Thiel in dieser Zeitschrift **36**, 124 und 125 verwiesen. *R. Kremann.*

Über den angeblichen Umwandlungspunkt des Kadmiumsulfhydrats $CdSO_4.{}^8/_3H_2SO_4$, von H. v. Steinwehr. (*Ann. phys.* [4] **9**, 1046 bis 1052.)

Verfasser konnte im Gegensatz zu Kohnstamm und Cohen (*Ann. Phys.* [3] **65**, 344) keinen Umwandlungspunkt des genannten Salzes konstatieren. *R. Kremann.*

Die Löslichkeit des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissociation, von Karl Schick. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 155—73.)

Löslichkeitsbestimmungen ergaben die Identität von rotem und gelbem Quecksilberoxyd, die ja auch von Ostwald (siehe Grundl. anorg. Chemie, S. 671) angenommen wird. In Lösung wirkt das Oxyd als schwache Säure, da es hydrolytisch in HgO_2H' und H' gespalten ist.

R. Kremann.

Über die Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls, von Julius Meyer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3952—57.)

Die Beobachtung von Schützenberger (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **6**, 678) und Riesler (*Bull. Soc. Chim. Paris* **20**, 145), nach der ammoniakalische Kupferoxydullösung doppelt so viel Sauerstoff aufnehmen kann, als zur Umwandlung in Kupferoxyd nötig ist, erklärt Engler (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1102) durch Bildung eines „superoxydartigen Körpers". Verfasser finden jedoch, dafs die beobachtete Tatsache darauf zurückzuführen ist, dafs bei den Versuchen genannter Autoren das zweite Atom Sauerstoff durch die Anwesenheit von Natriumhydrosulfit verbraucht wurde und ein Mol. Kupferoxydul nur mit einem Atom Sauerstoff reagiert. *R. Kremann.*

Kolloidales Silber. (II. Mitteilung), von F. Küspert. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4066—70.)

Während die aus Silbernitrat und konzentrierter formalinhaltiger Wasserglaslösung erhaltenen kolloidalen Silberlösungen sehr unbeständig sind, kann man bei Anwendung von verdünnter Wasserglaslösung recht beständige Lösungen gewinnen. *R. Kremann.*

Kolloidales Silber und Gold. (Nachtrag zur II. Mitteilung), von F. Küspert. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4070—71.)

Man kann das vom Verfasser angegebene Verfahren (siehe oben) auch zur Herstellung kolloidaler Goldlösungen verwenden. *R. Kremann.*

Über das Thallichlorid, von V. Thomas. (*Compt. rend.* **135**, 1051 bis 1054.)

Über die Monochlorplatinsäure, von Italo Bellucci. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* **11** II, 241—48 und ibid. 271—75.)

Verfasser zeigt, das eine Monochlorplatinsäure mit dem komplexen Anion $[PtCl(OH)_5]''$ existiert, deren Calciumsalz das sogenannte Herschelsche Salz ist (vgl. hierzu Miolati, *Z. anorg. Chem.* **22**, 445.) *R. Kremann.*

Untersuchungen über einige komplexe Salze des sechswertigen Osmiums, von L. Wintrebert. (*Ann. Chem. Phys.* [7] **28**, 15—144.)

Über die saure Reaktion der Alaune und ihren Einfluſs beim Chromalaun auf die Unlöslichmachung der Gelatine, von Lumière und Seyewetz (*Bull. Soc. Chim. Paris* **27**, 1073—77.)

Die Eigenschaften von Nickeleisen- und Nickeleisenkohlenstofflegierungen, von Wedding und Rudeloff. (*Stahl und Eisen* **22**, 1287—92.)

Der Einfluſs der chemischen Zusammensetzung auf die Festigkeit des Eisens, von J. A. Brinell und Axel Wahlberg. (*Stahl und Eisen* **23**, 1295—97.)

Einige Beobachtungen über Kobalt und Nickel, von J. May und M. Silberberg. (*Chem. Ztg.* **27**, 13—14.)

Manganaluminat Al_2O_4Mn, von Em. Dufau. (*Compt. rend.* **135**, 963—64.)

Über das violette Manganimetaphosphat von Gmelin, von Ph. Barbier. (*Compt. rend.* **135**, 1054—55.)

Einige Beobachtungen über Uranoxyd, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* **135**, 900—901.)

Über einige Uransalze, von Oechsner de Coninck. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, 5—15.)

Legierungen von Blei, Zinn und Wismut, von E. S. Shepherd. (*Journ. Phys. Chem.* **6**, 519—53.)

Verfasser warnt davor, auf Grund der Unterschiede berechneter und gefundener Dichte von Legierungen auf die Existenz chemischer Verbindungen schliefsen zu wollen. Es krystallisiert vielfach aus den oben erwähnten Legierungen reines Zinn jedoch in einer dichteren, unbeständigen Form aus. *R. Kremann.*

Dichte einer zinnreichen Bronze, von W. Stahl. (*Berg-Hüttenm. Ztg.* **41**, 613.)

Schwer lösliche Legierungen, von Horace Cervis. (*Chem. News* **86**, 271—72.)

Analytische Chemie.

Analytische und graphische Faktoren, von G. Meillère. (*Journ. Pharm. Chim.* **16**, 469—71.)

Verfasser beobachtet, dafs bei bestimmter Temperatur und „gleichen Verdünnungen" der Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat mit zunehmender P_2O_5-Menge abnimmt und schlägt daher diese Tatsache berücksichtigende Analysenfaktoren vor.

Unter gleichen Verdünnungen ist jedenfalls die gleiche Konzentration des Ammoniummolybdates zu verstehen. Dann erklärt sich diese Tatsache leicht aus dem Massenwirkungsgesetz, da ja ein Gleichgewicht

$$H_3PO_4 + 10MO_3 \rightleftarrows H_3PO_4 \cdot 10M_0O_3$$

vorliegt. *R. Kremann.*

Phenolphtalein als Indikator, von Otto Schmatolla. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3905—07.)

Der Verfasser wendet sich gegen die Ausführungen von R. Hirsch (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2874—77) über die Wirkung von Phenolphtalein als Indikator in alkoholischer Lösung.

Referent würde dem Verfasser das Studium der modernen Anschauungen über die Wirkung der Indikatoren empfehlen. Dann würde es Herr O. Schmatolla verständlich finden, dafs man schlechtweg von Alkali sprechen darf, ohne zwischen dem Verhalten „der rotgefärbten Verbindungen des Phenolphtaleins mit Ätzalkalien einerseits und Alkalimonokarbonat andererseits" zu unterscheiden, da ja für die Rotfärbung lediglich die Hydroxylionenkonzentration mafsgebend ist. Die Entfärbung des Phenolphtaleinalkalisalzes in ca. 15%igem Ätzkali dürfte auch wohl kaum auf „Hydratbildung des Kalis", sondern auf Zerstörung des Farbstoffes zurückzuführen sein. *R. Kremann.*

Über die fraktionierte Verbrennung von Methan und Wasserstoff nach der Methode von Cl. Winkler, von K. Charitschkow. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 710—11.)

Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd in der Mafsanalyse, von Schlossberg. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 735—47.)

Über die Verunreinigung des komprimierten Sauerstoffs und deren Rolle bei den mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe ausgeführten Verbrennungen, von Berthelot. (*Compt. rend.* **135**, 821—24.)

Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, von W. Vaubel. (*Chem. Ztg.* **26**, 1219—20.)

Nach einer Zusammenstellung der üblichen Methoden berichtet Verfasser über mifsglückte Versuche, Bromkalium neben Chlorkalium bei Anwesenheit eines Phenols oder Amins zu titrieren. *R. Kremann.*

Über die Bestimmung der schwefligen Säure durch titrierte Jodlösung, von A. Berg. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 1077—83.)

Verfasser konstatiert, dafs die Fehler der Bunsenschen Methode bei der Titration von konzentrierten SO_2-Lösungen mit Jodlösung lediglich auf der Flüchtigkeit und leichten Oxydierbarkeit beruhen, und nicht nach der Ansicht Volhards (*Lieb. Ann.* **242**, 93) auf einer Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$3SO_2 + 2H_2O = S + 2H_2SO_4.$$

Diese Gleichung gehe nach Versuchen des Verfassers zu langsam vor sich, um von Einflufs auf die Analysenresultate zu sein. *R. Kremann.*

Eine neue gravimetrische und gasometrische Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia nach der Molybdänmethode, von E. Riegler. (*Zeitschr. anal. Chem.* **41**, 675—86.)

Mit Chlorbaryum kann man aus einer ammoniakalischen Ammonphosphormolybdatlösung die gesamte Phosphormolybdänsäure als Baryumsalz ausfällen. Da auf 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid 24 Atome Baryum kommen, so eignet sich die Methode dort gut, wo es sich um die Bestimmung kleiner Mengen handelt. Verwendet man zur Fällung eine titrierte überschüssige Chlorbaryumlösung, so kann man im Filtrat die restliche Menge Chlorbaryum durch Zusatz von Jodsäure in Baryumjodat überführen. Diese Verbindung setzt sich mit Hydrazinsulfat nach der Gleichung:

$$Ba(JO_3)_2 + 3N_2H_4.SO_4H_2 = BaSO_4 + 2H_2SO_4 + 2HJ + 6H_2O + 6N$$

um, und es kann ihre Menge azotometrisch bestimmt werden. Diese letztere Methode dürfte wohl zu umständlich sein, um zu einer allgemein anwendbaren zu werden. Das gleiche gilt auch von dem Vorschlage des Verfassers, in dem bei der Fällung von Magnesium erhaltenen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat nach den oben beschriebenen Methoden die Phosphorsäure und so indirekt das Magnesium zu bestimmen.

R. Kremann.

Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure, von de Molinari. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, 405—07.)

Das Verfahren beruht darauf, dafs man die Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammonium ausfällt, den Niederschlag samt Filter in eine titrierte Kalilauge bringt und mit Schwefelsäure zurücktitriert.

R. Kremann.

Die modifizierte Chromsäuretrennungsmethode in ihrer Anwendung auf die Ceritelemente, von C. Richard Böhm. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 1282—99.)

Die Verwendung des Nitroprussidnatriums zum Nachweis von Zinnoxydulsalzen, von Juan Fagès. (*Ann. Chim. anal. appl.* **7**, 442—44.)

In alkalischer Lösung geben diese Salze mit einem Tropfen Nitroprussidnatrium eine beständige graurote Färbung, die bei allmählichem Salzsäurezusatz in Blau umschlägt und dann verschwindet. *R. Kremann.*

Aufbewahren der titrierten Lösungen von Natriummonosulfid, von Eug. Prothière und Anna Revaud. (*Journ. Pharm. Chim.* **16**, 484—90.)

Da diese Lösungen nur durch Luftsauerstoff, aber nicht durch Licht oxydiert werden, empfiehlt der Verfasser vornehmlich reines Olivenöl als Luftabschlufs. *R. Kremann.*

Zur Untersuchung der Thomasphosphatmehle, von O. Kellner und O. Böttcher. (*Chem. Ztg.* **26**, 1151.)

Über die titrimetrische Bestimmung des Zinks, von F. W. Küster und F. Abegg. (*Chem. Ztg.* **26**, 1129.)

Die Verfasser suchen das von Knaps (*Chem. Ztg.* **25**, 539) abgeänderte Pougetsche Verfahren (*Compt. rend.* **129**, 45) durch Vermeidung der Fehlerquellen zu verbessern. *R. Kremann.*

Beobachtungen über die elektrolytische Fällung von Zink und Kupfer, von Edgar F. Smith. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1073 bis 1076.)

Verfasser erhält nach den Angaben von Riché gute Resultate und beschreibt einige spezielle Abänderungen für die Analyse bestimmter Mineralien. *R. Kremann.*

Die jodometrische Bestimmung von Kupfer als Cuproxanthogenat, von E. Rupp und L. Krauss. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4157—60.)

Die zu untersuchende Kupferlösung wird mit einem Überschufs von Kaliumxanthogenat versetzt. Kupferxanthogenat fällt aus und der Rest des xanthogensauren Kaliums wird jodometrisch bestimmt. *R. Kremann.*

Nachweis und elektrolytische Bestimmung des Bleis. Verschiedene Anwendungen, von G. Meillère. (*Journ. Pharm. Chim.* **16**, 465—69.)

Die Kupferprobe nach der Jodidmethode, von A. H. Low. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1082—86.)

Verfasser gibt einige Abänderungen der Peterschen mafsanalytischen Kupferbestimmungsmethode (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **18**, 457), die auf der Umsetzung von Cuprisalzen mit Jodkalium unter Jodausscheidung beruht. *R. Kremann.*

Ein einfacher Nachweis von Bromiden und Jodiden und ein Nachweis von Bikarbonaten, von F. Mollow Perkin. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1375—76.)

Die Angaben des Verfassers lassen sich in folgender Weise erklären: Während die nicht angesäuerten Lösungen von Calcium- oder Natriumhypochlorit aus Jodiden infolge ihres niederen Oxydationspotentials Jod frei machen und zu Jodsäure oxydieren können, mufs man, um aus

Bromiden Brom in Freiheit zu setzen, durch Zusatz von Eisessig oder CO_2 die Konzentration der freien unterchlorigen Säure erhöhen. Dasselbe bewirken auch Bikarbonate, wenn man sie mit einem Gemisch von Kaliumbromid und Calciumhypochlorit schüttelt. Auf dieser Wirkungsweise beruht der Nachweis von Jodid und Bromid nebeneinander, und von Bikarbonat andererseits. *R. Kremann.*

Über Menge und Bestimmung der Borsäure in Vegetabilien, von A. Hebebrand. (*Zeitschr. Unters. Nahr.-Genufsm.* **5**, 1044—49.)

Die Volumetrie des Eisens mit Natriumthiosufat und eine Modifikation der Methode, von A. E. Haswell. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 1265—67.)

Über die Verwendung von oxalsauren Salzen als Titersubstanzen für Permanganatlösungen, von Dupré jun. und E. Müller. (*Zeitschr. angew. Chem.* **15**, 1244—46.)

Es eignen sich relativ am besten Natrium- und Bleioxalat. (Vergl. auch Sörensen, *Zeitschr. anal. Chem.* **36**, 639.) *R. Kremann.*

Über Manganbestimmung in Gesteinen, von M. Dittrich. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4072—73.)

Über die Bestimmung des Mangans, von H. Baubigny. (*Compt. rend.* **135**, 965.)

Analyse von Hartblei durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes, von F. W. Küster, Ph. Siedler und A. Thiel. (*Chem. Ztg.* **26**, 1107—08.)

Die Verfasser sind damit beschäftigt, eine neue Tabelle aufzustellen, um aus der Dichte von Hartblei dessen Antimongehalt zu ersehen, da die von Faunce (*Journ. anal. Chem.* **1887**) gegebene Tabelle infolge der häufigen Blasenbildung des Hartbleis nicht ganz einwandsfrei erscheint. *R. Kremann.*

Apparate und Hilfsmittel.

Gefäfse aus geschmolzenem Quarz, von R. Abegg. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 861—62.)

Elektrisch geheizter Apparat zur gefahrlosen Destillation leicht entzündlicher Flüssigkeiten, von Fritz Hanfland. (*Chem. Ztg.* **26**, 1108—09.)

Der Apparat ist ganz analog den elektrischen Trockenschränken konstruiert. *R. Kremann.*

Neue Absorptions- und Trockenröhren von der Firma Christ-Kolb & Co. (*Chem. Ztg.* **26**, 1106.)

Apparat für fraktionierte Destillation im Vakuum, von R. Kraus. (*Chem. Ztg.* **26**, 1126—30.)

Apparat zum selbsttätigen Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter unter gleichzeitiger Erzeugung eines luftleeren Raumes in der Filtrierflasche, von Kaplan. (*Chem. Ztg.* **26**, 1156.)

Über einen neuen Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs, von Ch. Porcher und M. Brisac. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **27**, 1128 bis 1130.)

Bürette mit automatischer Einstellung des Nullpunktes und Entleerung durch direktes Zurückfliefsen der nicht verbrauchten Titerflüssigkeit, von C. Zahn. (*Mitllg. d. kgl. Prüfungsanstalt für Wasservers. u. Abwasserbes.* **1902**, 164—66.)

Gasanalytische Bestimmungen mit dem V. Meyerschen Dampfdichtebestimmungsapparat, von J. Mai und M. Silberberg. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4229—38.)

Verfasser versuchen, das Prinzip der Luftverdrängung in die Gasanalyse einzuführen. Zur Erzielung günstiger Resultate ist Arbeiten bei erhöhter Temperatur, Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Zersetzungsflüssigkeit und reinem Öl — in manchen Fällen Quecksilber — als Sperrflüssigkeit nötig. *R. Kremann.*

Eine neue Form des Kjeldahlapparates, von M. Vogtherr. (*Apoth. Ztg.* **17**, 817.)

Modifikationen am Apparate zur Bestimmung der Nitrate und Nitrite, von Ezio Commanducci. (*Staz. sperim. agrar. ital.* **35**, 747—52.)

Neue Scheideflasche, Ersatz für die Florentiner Flasche, von Leo Glaser. (*Chem. Ztg.* **26**, 1145.)

Ein neuer Extraktionsapparat, von Paul Rademacher. (*Chem. Ztg.* **26**, 1176.)

Ein neuer kontrollierbarer Schiefsofen, von A. Junghahn. (*Chem. Ztg.* **26**, 1176—77.)

Ein automatischer Gasentwickler, von Henry H. Deham. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1080—81.)

Allgemeines.

Bericht der internationalen Atomgewichtskommission, von F. W. Clarke, K. Seubert und T. E. Thorpe. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 5—10.)

Einfluſs des Druckes auf die Fortpflanzung der Explosion in den Gasen, von Alex. de Hemptienne. (*Bull. Acad. Roy. Belgique* **1902**, 761—75.)

Verfasser beobachtet, daſs endothermische Verbindungen bei geringeren Drucken explodieren als exotherme. *R. Kremann.*

Kritisches Gebiet der Lösungen und Opaleszenzerscheinungen, von D. Konowalow. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 738—66.)

Verfasser findet, dafs sich die Opaleszenzerscheinungen teilweise mischbarer Flüssigkeiten um so deutlicher bemerkbar machen, je näher die Zusammensetzung der Mischung der des kritischen Punktes kommt.

R. Kremann.

Über die Brechungsindices flüssiger Gemische, von Edm. van Aubel. (*Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **15**, 78—81.)

Über die Schwankungen des spezifischen Gewichtes von Wasser-Alkoholgemischen, von H. Vittenet. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **29**, 89—92.)

Über die zellige Struktur bei den amorphen Körpern, von G. Cartaud. (*Compt. rend.* **136**, 51—53.)

Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen, von Walter Makowex. (*Phil. Mag.* [6] **5**, 226—38.)

Über den Zusammenhang zwischen Gefrierpunkten, Siedepunkten und Löslichkeit, von Meyer Wildermann. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 481—96.)

Neues Gesetz der Thermochemie, von Frank Wigglesworth Clarke. (*Proc. of the Washington Academy of Sciences* **5**, 1—37.)

Die Konstante 137 000 Cal., vom Verfasser Henotherme genannt, stellt mit bestimmten Zahlen multipliziert die Bildungswärme organischer Verbindungen dar. *R. Kremann.*

Elektrochemie hoher Temperaturen, von R. S. Hutten und J. E. Petarel. (*Engineering* **74**, 823—30.)

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, von W. C. D. Whetham. (*Phil. Mag.* [6] **5**, 279—90.)

Über die Dissoziation der Elektrolyte, von C. Liebenow. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 933—38.)

Bipolare Elektroden mit unlöslicher oder löslicher Anode, von A. Brochet und C. L. Barillet. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **29**, 73—83.)

Verfasser berichten über Versuche mit Interelektroden — das sind metallische, dicht schliefsende Scheidewände, die auf der Anodenseite als Kathode und umgekehrt wirken —, welche den Stromdurchgang auch seitlich durch die Flüssigkeit gestatteten. *R. Kremann.*

Reduktion unlöslicher Kathoden, von A. T. Weightman. (*Journ. Phys. Chem.* **7**, 18—28.)

Verfasser meint, dafs an reduzierbaren Kathoden die Wasserstoffentwickelung in gröfserem Mafse auftreten müfste, wenn die Wärme-

tönung, die zur Reduktion des Kathodenmaterials nötig ist, gröfser ist, als die der Wasserstoffentwickelung. Verfasser findet seine Theorie experimentell nicht bestätigt und findet den Grund hiervon in dem Auftreten von „Überspannungen“. *R. Kremann.*

Beiträge zur Kenntnis der anodisch polarisierten lichtempfindlichen Goldelektrode, von H. Kochan. (*Zeitschr. Elektrochem.* **9**, 33—47.)

Beobachtungen über thermoelektrische Ströme und Mitteilungen über ein neues Thermoelement, von Albrecht Heil. (*Zeitschr. Elektrochem.* **9**, 91—97.)

Die höchste Spannung von Kombinationen von Konstantan (60 % Kupfer, 40 % Nickel) und verschiedenen Metallen zeigen solche mit einer Antimonzinklegierung bei 500°. Um dessen Wirksamkeit durch Verringerung des Widerstandes zu erhöhen, werden der aus 100 Teilen Antimon und 57 Teilen Zink bestehenden Legierung 3 % Eisen zugesetzt. Eine derartige Thermosäule soll eine $^8/_7$fach gröfsere Nutzleistung zeigen als eine durch eine einpferdige Dampfmaschine betriebene Dynamo.
R. Kremann.

Spektrometrische Untersuchung einiger Elektrolyte in Lösung, von P. Vaillant. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **28**, 213—82.)

Eine Beziehung zwischen den Spektren gewisser Elemente und den Quadraten ihrer Atomgewichte, von W. Marshall Watts. (*Phil. Mag.* [6] **5**, 203—07.)

Verfasser bestätigt durch seine Versuche die bekannte Tatsache, dafs den Ionen eine eigene Farbe zukomme, die von der der undissoziierten Moleküle unabhängig ist. Doch spiele der Einflufs der Hydratation eine gewisse Rolle. *R. Kremann.*

Über die chemische Dynamik und Statik unter dem Einflufs des Lichtes, von Meyer Wildermann. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 257 bis 335.)

Bei Belichtung eines Kohlenoxydchlorgasgemenges steigt die Konstante der Vereinigungsgeschwindigkeit, um einen konstanten Wert zu erreichen („Induktion“). Sie sinkt mit dem Aufhören der Lichtwirkung („Deduktion“). War das System bereits belichtet, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante rascher, als wenn dies noch nicht der Fall gewesen wäre.
R. Kremann.

Über radioaktive Stoffe, von W. Markwald. (*Ber. deutsch. pharm. Ges.* **13**, 11—20.)

Magnetische und elektrische Ablenkung der leicht absorbierbaren Radiumstrahlen, von E. Rutherford. (*Phil. Mag.* [6] **5**, 177—87.)

Magnetische Ablenkbarkeit und Natur gewisser vom Radium und Polonium ausgesandter Strahlen. (*Compt. rend.* **136**, 199—203.)

Über das Verschwinden der durch Einwirkung von Radium auf feste Körper erregten Radioaktivität, von R. Curie und J. Danne. (*Compt. rend.* **136**, 364—66.)

Erregte Radioaktivität und die Methode ihrer Übertragung, von E. Rutherford. (*Phil. Mag.* [6] **5**, 95—117.)

Die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen, von W. Meyerhoffer. (*Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte Karlsbad 1892.*)

Anorganische Chemie.

Spektrum des Wasserstoffs und umgekehrte Linien in den Gasspektren, von John Trowbridge. (*Phil. Mag.* [6] **5**, 153—55.)

Zersetzung des Hydroperoxyds durch elektrolytischen Sauerstoff und Wasserstoff, von S. Tanatar. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 190—202.)

Verfasser beobachtet, dafs die durch Kontaktwirkung von Platin äufserst langsam erfolgende Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Stromdurchgang bedeutend vergröfsert wird und erklärt diese Erscheinung durch kathodische Reduktion und anodische Oxydation des Hydroperoxyds. *R. Kremann.*

Vermeintliche elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorats, von André Brochet. (*Compt. rend.* **136**, 155—57.)

Über die Perjodate von Blei und Kupfer, von F. Giolitti. (*Gaz. chim. ital.* **32**, II. 340—54.)

Zur Theorie der Oxydationsprozesse, von W. Manchot. (*Lieb. Ann.* **325**, 93—104.)

Verfasser vertritt den Standpunkt, dafs sich bei allen Oxydationsprozessen zunächst primär eine peroxydartige Verbindung bildet, die jedoch in den seltensten Fällen das eigentliche Reaktionsprodukt ist. Durch Zerfall dieses instabilen Primäroxyds bildet sich dann, indem die Zwischenstufen übersprungen oder unmefsbar rasch durchlaufen werden, die unter gegebenen Bedingungen stabile Verbindung. *R. Kremann.*

Methoden zur Bestimmung von Ozon, von A. Ladenburg. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 115—17.)

Richtige Werte für die Bestimmung von Ozon kann man nur dann erhalten, wenn man das Ozon in eine neutrale Jodkaliumlösung einleitet und nachher ansäuert. Bei vorherigem Ansäuern sind die gefundenen Werte zu hoch. Versuche, ob Ozon auch in anderen Fällen oxydierend und katalytisch wirkt, gaben negative Resultate. *R. Kremann.*

Über die Existenz elektrolytischer Superoxyde des Bleis, Nickels und Wismuts, von A. Hollard. (*Compt. rend.* **136**, 229—31.)

Verfasser hat beobachtet, dafs sich unter bestimmten Bedingungen anodisch aus Bleisalzlösungen aufser Bleisuperoxyd noch höhere Oxyde

abscheiden. Desgleichen bilde sich unter gewissen Bedingungen ein Nickelperoxyd, NiO_4, sowie ein Wismutperoxyd, Bi_2O_7. *R. Kremann.*

Über amorphen Schwefel, von Alexander Smith. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 469—80.)

Die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids bei den Reaktionen des Sulfurylchlorids (Dissoziationskatalyse), von Otto Ruff. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 4453—70.)

Während Sulfurylchlorid und Schwefel sich erst bei 200° in meßbarer Zeit umsetzen, wird diese Reaktion durch Anwesenheit von Aluminiumchlorid wesentlich beschleunigt. Verfasser führt diese Beschleunigung auf eine Umsetzung des Aluminiumchlorids nach folgenden Gleichungen:

$$AlCl_3 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows AlCl_3.SO_2 + Cl_2$$
$$\text{und } AlCl_3SO_2 \rightleftarrows AlCl_3 + SO_2$$

zurück und schlägt für diese durch Beschleunigung der Dissoziation wirkende Katalyse die Bezeichnung „Dissoziationskatalyse“ vor.

R. Kremann.

Die Chloride des Schwefels, insbesondere das sogenannte Schwefeldichlorid, von Otto Ruff und G. Fischer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 418—33.)

Sowohl durch Analysen eines Chlorschwefelgemisches von der Zusammensetzung des Dichlorids bei verschiedenen Temperaturen, als auch durch Gefrierpunksbestimmungen zeigen die Verfasser die Nichtexistenz dieser Verbindung. Die Gefrierkurve von Chlorschwefelgemischen zeigt durch Maxima der Schmelzpunkte Verbindungen der Zusammensetzung SCl_4 und S_2Cl_2 an. *R. Kremann.*

Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf trockenem Wege, von E. Prothière. (*L'Union pharmae* **1902**, 12; *Pharm. Ztg.* **48**, 78 bis 79.)

Über Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen, von P. Walden und M. Centnerszwer. (*Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 432—68.)

Durch Gefrierpunktsmessungen weisen die Verfasser die Existenz von Molekularverbindungen von Jodkalium mit 4 und 14 Molekülen Schwefeldioxyd nach. Diese Verbindungen sind nur in reinem flüssigen Schwefeldioxyd beständig, nicht jedoch in dessen wässerigen Lösungen.

R. Kremann.

Die Bestimmung der Stärke der Schwefelsäure, von Arthur Marschall. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1511—12.)

Prüfung der Methoden, welche zur Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes der aus den Bleikammern bei der Schwefelsäurefabrikation entweichenden Gase dienen, sowie einige aus dem Studium der

gegenseitigen Einwirkung von salpetriger und schwefliger Säure und ihrer Salze sich ergebenden Folgerungen, von R. Forbes Carpenter und Ernest Linder. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1490 bis 1508.)

Die Verfasser versuchen die Ursache zu ergründen, weshalb bei der Absorption der sauren Abgase des Bleikammerprozesses durch Hydroperoxyd in neutraler Lösung geringere Säuremengen angezeigt werden als in alkalischer. *R. Kremann.*

Der Einfluſs von Verunreinigungen auf die Dichte der Schwefelsäure, von Arthur Marschall. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **21**, 1508—11.)

Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme, von W. Muthmann und H. Hofer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 438 bis 453.)

Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und den Phosphorstickstoff P_3N_5, von Alfred Stock und Berthold Hoffmann. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 314—19.)

Phosphorpentasulfid addiert leicht Ammoniak und bildet die Verbindung $P_2S_5.6NH_3$, die nach Versuchen der Verfasser keine „Molekularverbindung", sondern eine chemische Verbindung sein soll. Durch Lösen in verflüssigtem Ammoniak nimmt sie noch ein Molekül Ammoniak auf und spaltet sich in die beiden Verbindungen $PS_3N_4H_{13}$ und $PS_2N_3H_8$. Diese Verbindungen geben im Ammoniakstrom erhitzt den Phosphorstickstoff P_3N_5, einen weifsen, geruch- und geschmacklosen, von den Verfassern zum erstenmal dargestellten Körper. *R. Kremann.*

Über ein violettes Ammoniummanganiphosphat, von Ph. Barbier. (*Compt. rend.*)

Über den Abbau der unlöslichen Kalkphosphate durch Ammoniumcitratlösungen, von K. Zulkowski und Franz Cedivoda. (*Chem. Ind.* **26**, 1—9.)

Über Halogendoppelsalze vom fünfwertigen Antimon und eine ihnen zu Grunde liegende Säure, von R. F. Weinland und C. Feige. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 244 – 60)

Verfasser beschreiben die Eigenschaften und Darstellungsweise genannter Salze und nehmen an, dafs sie sich von Antimonsäuren, vorzugsweise der Metasäure SbO_3H ableiten, in der der Sauerstoff durch Halogen, Chlor oder Brom ersetzt ist, so dafs diese Salze z. B. folgende Konstitution besitzen: $SbCl_6Rb$. Jedenfalls liegt eine komplexe Säure vor und es ist die Schreibweise dieser Salze $SbCl_5.RbCl$ und Bezeichnung als Doppelsalze kaum begründet. *R. Kremann.*

Thermomagnetische und verwandte Eigenschaften von krystallinischem Wismut, von Louis Lownds. (*Phil. Mag.* [6] **5**, 141—55.)

Kohlenoxyd als Verbrennungsprodukt des Bunsenbrenners, von T. E. Thorpe. (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 14.)

Die schnelle Verbrennung von Kohlenstoff durch Verbrennung, von George Auchy. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1206—11.)

Versuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mangano-, Kobalti-, Chromi- und Platinocyanide des Kaliums, von J. A. Müller (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **29**, 27—31.)

Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf gelöstes Kaliumferricyanid, von J. A. Müller. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **29**, 24—27.)

Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf gelöstes Kaliumferricyanid bilden sich nach zwei unabhängig von einander verlaufenden Reaktionen Carbonylferrocyankalium und Kaliumferrocyanid neben einer Verbindung $K.Fe_2(CN)_6$. Ein grofser Überschufs von Kohlenoxyd drängt die zweite Reaktion zurück. *R. Kremann.*

Der Zustand von Kohlendioxyd in wässeriger Lösung, von J. Walker. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 246.)

Verfasser läfst den früher gezogenen Schlufs, dafs Kohlendioxyd in Lösung gegen 20% hydriert sei, fallen. Er zeigt mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes, dafs eine Lösung von Kohlendioxyd dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz folge. *R. Kremann.*

Über das Natriumsalz der Überkohlensäure, von S. Tanatar. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 952—54.)

Über eine neue Cyanwasserstoffsynthese auf elektrochemischem Wege, von J. Gruszkiewicz. ((*Zeitschr. Elektrochem.* **9**, 83—85.)

Beim Durchschlagen von Funken durch ein Gemisch von Kohlenoxyd Stickstoff und Wasserstoff erhält Verfasser Cyanwasserstoff.

R. Kremann.

Konstitution von Metallcyaniden, von J. E. Marsh. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 248—49.)

Aus dem Umstande, dafs die meisten Cyanide sich zu Cyanaten durch Kaliumpermant oxydieren lassen, während Quecksilber- und Silbercyanid dieses Verhalten nicht zeigen, will Verfasser in Analogie mit den Nitrilen den Schlufs ziehen, dafs erstere die Konstitution K.N:C, letztere die Konstitution Ag.C:N besitzen.

Schon Wade wies in der anschliefsenden Diskussion darauf hin, dafs die Ursache, weshalb sich Silber- und Quecksilbercyanide nicht oxydieren lassen, in deren geringen Dissoziation liegt und daher der Schlufs der genannten Autoren unbegründet ist. *R. Kremann.*

Autoreduktion von Quecksilber- und Silbercyanid, von J. E. Marsh und J. F. Stuthers.

Die Verfasser versuchen auf Grund der im voranstehenden Referat

charakterisierten Hypothese, dafs Silber- und Quecksilbercyanid die Nitrilkonstitution besäfsen, die hydrolytische Spaltung der „CN-Gruppe".

Die Tatsache, dafs Merkuricyanid beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd die Hälfte des Quecksilbers zu Metall reduziert wird, während das zugleich entstandene „Alkalicyanid und -cyanat das Quecksilbersalz gegen die Reduktion schützen", wird sich wohl so erklären, dafs sich das Kaliumsalz des Merkuricyanions bildet und das überschüssige Quecksilber abgeschieden wird, etwa nach der Gleichung:

$$2\,Hg(CN)_2 + 2\,KOH = KHg(CN)_3 + Hg + H_2O + KCNO.$$

Dann erklärt es sich auch, wenn beim Zusatz von Alkalicyanid die Reduktion von Quecksilber unterbleibt:

$$Hg(CN)_2 + K(CN) = KHg(CN)_3.$$

Die Beobachtung, dafs Quecksilbercyanid beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Blausäure, Kohlensäure, Quecksilber und Ammoniumsulfat zerfällt, ist jedenfalls nicht neu. *R. Kremann.*

Titansesquioxyd und dessen Salze als Reduktionsmittel, von Edmund Knecht. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 166—69.)

Über die Reduktion der Titansäure, Vanadinsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure mittels naszierenden Wasserstoffs unter molekularen und quantitativen Verhältnissen, von C. Reichard. (*Chem. Ztg.* **27**, 1—5.)

Spektrum des Lithiums, von Hugh Ramage. (*Chem. News* **37**, 2—5.)

Elektrolytische Herstellung von Natriumamalgam, von G. S. Sheperd. (*Journ. phys. Chem.* **7**, 29—30.)

Über die Löslichkeit von Ammoniumnitrat in Wasser zwischen 12° und 40°, von Wolf Müller und Paul Kaufmann. (*Zeitschr phys. Chem.* **42**, 497—500.)

Zur Bildung des Chlorkalkes, von F. Winteler. (*Zeitschr. angew. Chem.* **16**, 32—34.)

Über die Löslichkeit des Gipses in Gegenwart von Chloriden, von N. Orlow (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 949—51.)

Die Beobachtung des Verfassers, dafs die Löslichkeit von Gips durch Erhöhung des Zusatzes von Chlorcalcium verringert wird, erklärt sich leicht aus dem Massenwirkungsgesetz, während die Erhöhung seiner Löslichkeit durch Chlornatriumzusatz auf Komplexbildung $CaCl : NaSO_4'$ hindeuten würde. *R. Kremann.*

Untersuchungen über das Bariumammonium, von R. C. Mentrel. (*Diss. Nancy* **1902**.)

Die Hydrate und die Löslichkeit von Baryumacetat, von J. Walker und W. A. Fyffe. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 246—47.)

Verfasser fanden, dafs die Löslichkeit dieses Salzes durch drei Kurven gegeben erscheint, von denen eine dem Monohydrat, die andere dem Trihydrat und die dritte der wasserfreien Verbindung entsprechen.

R. Kremann.

Die Hydrate und die Löslichkeit von Baryumacetat, von James Walker und William A. Fyffe. (*Journ. Chem. Soc.* **83**, 173—82.)

Über den Emanationskörper aus Pechblende und Radium, von F. Giesel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 342—47.)

Das Verhalten von Chlormagnesium im Dampfkessel, von H. Ost. (*Chem. Ztg.* **27**, 87—88.)

Verfasser erwidert auf eine Kritik von Feld (*Chem. Ztg.* **26**, 1099.) Vergleiche das Referat von A. Thiel. (*Zeitschr. anorg. Chem.* **36**, 124.)

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Magnesia und Zinkoxyd in Wasser auf Grund des elektrischen Leitvermögens, von Dupré jun. und J. Bialas.

Über Quecksilberlegierungen, von N. Puschin. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 856—904.)

Durch Bestimmung der Schmelzkurven und Messung der Potentiale von Legierungen von Quecksilber mit Zink, Wismut, Zinn, Blei und Kadmium wird gezeigt, dafs keine Verbindungen von Quecksilber mit diesen Metallen existieren und dafs Quecksilber mit Zinn, Blei und Kadmium isomorphe Mischungen bildet. *R. Kremann.*

Legierungen der Gold- und Silberreihe, von W. C. Roberts-Austen und T. Kirke-Rose. (*Chem. News* **87**, 1—2.)

Über das Ausfällen metallischen Goldes in krystallinischem Zustande durch Formaldehyd, von Nikolai Awerkijeff. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34**, 828—35.)

Salze und Doppelsalze des dreiwertigen Thalliums, von R. J. Meyer und E. Goldschmidt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 238—44.)

Über die komplexen Platinsalze. VI. Platooxalonitrite und platooxalosalpetrige Säure, von M. Vèzes. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **29**, 83—87.)

Einwirkung einiger Salze auf Platinchlorid, von W. Oechsner de Coninck. (*Bull. Acad. roy. Belgique* **1902**, 730—31.)

Farbreaktionen mit Borsäure, von Charles E. Cassal und Henry Gerraus (*Chem. News* **87**, 27.)

Über die Einwirkung des Borchlorids auf Ammoniakgas, von A. Joannis. (*Compt. rend.* **135**, 1106—09.)

Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Borsulfid, von Alfred Stock und Martin Blix. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 319—20.)

Aluminiumfluorid, von E. Baud. (*Compt. rend.* **135**, 1103—06.)

Der Verfasser erhält nur ein Hepta- und ein Monohydrat dieser Verbindung. Nur bei Sublimation im Wasserstoffstrom erhält er etwas anhydrisches Fluorid. *R. Kremann.*

Wirkung einiger Salze seltener Erden als Oxydationserreger, von André Job. (*Compt. rend.* **136**, 45—47.)

Verfasser findet, dafs die Salze der seltenen Erden als „Oxydationserreger" wirken. Jedenfalls liegt eine katalytische Beschleunigung einer mit unmefsbarer Geschwindigkeit verlaufenden Oxydation durch Luftsauerstoff vor (vergl. z. B. Kobaltsalze). *R. Kremann.*

Beiträge zur stickstoffübertragenden Wirkung des Eisens, von Ernst Täuber. (*Chem. Ind.* **26**, 26—27.)

Verfasser untersucht den katalytischen Einfluſs des Eisens bei der Darstellung der Cyanide aus Soda, Kohle und Stickstoff. *R. Kremann.*

Oxydation von Ferrosalz durch Chromsäure, von Clara C. Benson. (*Journ. Phys. Chem.* **7**, 1—14.)

Verfasser findet, dafs diese Reaktion eine bimolekulare ist. *R. Kremann.*

Über Peroxydbildung beim Eisen, von W. Manchot. (*Lieb. Ann.* **325**, 105—24.)

Verfasser zeigt, dafs Ferroverbindungen direkt in Peroxyde übergeführt werden. Auch Ferriverbindungen werden, jedoch langsamer, in die Peroxydstufe übergeführt. *R. Kremann.*

Über die Mikrographie der Nickelstahle, von Léon Guillet. (*Compt. rend.* **136**, 227—29.)

Über Manganborat, von H. Endemann und John W. Paisley. (*Amer. Chem. Journ.* **29**, 68—73.)

Über zwei neue Mangansilicide, von P. Lebeau. (*Compt. rend.* **136**, 89—92.)

Eine Reihe von Doppelchromaten, von S. H. Briggs. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 254—55.)

Auch Chromoverbindungen gehen primär in Superoxyde über. *R. Kremann.*

Peroxydation der Chromoverbindungen, von W. Manchot und O. Wilhelms. (*Lieb. Ann.* **325**, 125—28.)

Über die Stellung des Urans im periodischen System, von Oechsner de Coninck. (*Rev. gén. de Chim. pure et appl.* **5**, 377—79.)

Elektromotorische Kraft von Legierungen aus Zinn, Blei und Wismut, von E. S. Sheperd. (*Journ. Phys. Chem.* **7**, 15—17.)

Verfasser findet seine Beobachtungen, dafs aus der genannten Legierung

Zinn rein auskrystallisiert, Wismut und Blei aber zwei Reihen fester Lösungen bilden, durch Messung des Potentials dieser Legierungen gegen Lösungen ihrer Salze bestätigt. *R. Kremann.*

Untersuchungen über die Metallsubstitution, von A. J. J. Vandevelde und C. E. Wasteels. (*Bull. Acad. roy. Belgique* **1902**, 795—839.)

Verfasser glauben ihre Beobachtung, dafs sich Zink beim Einbringen in Kupfersulfatlösung auch dann weiter auflöst und zwar unter Wasserstoffentwickelung, wenn alles Kupfer ausgefällt ist, nicht durch die Dissoziationstheorie erklären zu können, sondern ziehen zur Erklärung dieser Erscheinung die Hypothese von Reychler heran, der in Lösungen ein anderes Verhältnis einfacher und polymerisierter Wassermolekel annimmt als in reinem Wasser.

Referent würde diese Tatsache einfach dahin erklären, dafs sich eine Art Voltasche Zelle, $Zn/ZnSO_4/Cu$, bildet, in der an Kupfer als ungreifbare Kathode sich Wasserstoff unter anodischer Lösung von Zink bildet. *R. Kremann.*

Thermische Untersuchung einiger Legierungen von Kupfer und Aluminium. Zweite Abhandlung von W. Louguinne und A. Schukareff. (*Arch. Soc. phys. mat. Genève* [4] **15**, 49—77.)

Über die Gleichgewichte, welche sich zwischen dem Kupfer, Silicium und Mangan bilden, und über das Mangansilicid, Si_2Mn, von P. Lebeau (*Compt. rend.* **136**, 231—33.)

In siliciumarmen Siliciumkupfer als Lösungsmittel läfst Verfasser auf eine bestimmte Menge Mangan verschiedene Mengen Silicium reagieren und isoliert drei verschiedene auf diesem Wege entstandene Mangansilicide der Formel: $SiMn_2$, SiMn, $MnSi_2$. *R. Kremann.*

Über eine neue Klasse von Doppelsalzen, von Daniel Strömholm. (*Journ. pr. Chem.* [2] **66**, 423—74.)

Verfasser untersucht die Zusammensetzung von Chlorverbindungen mit Merkurichlorid und erhält für alle Fälle Verbindungen, die auf ein Mol. Chlorverbindung im Maximum 6 Mol. Merkurichlorid enthalten. Er bezeichnet diese an Merkurichlorid reichsten Doppelsalze als „Grenztypensalze". *R. Kremann.*

Analytische Chemie.

Anwendung der Theorie der galvanischen Elemente auf die quantitative Trennung der Metalle, von A. Hollard. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **29**, 116—22.)

Verfasser erzielt eine quantitative Trennung von Nickel von Zink, indem er die Lösung der Sulfate dieser Metalle, durch Ammoniakzusatz alkalisch gemacht, als Kathodenflüssigkeit eines Elementes verwendet, das als Anode eine Zinkscheibe in, durch ein Pergamentdiaphragma von der Kathodenflüssigkeit getrennter konzentrierter Magnesiumsulfatlösung, als Kathode eine Platinnetzelektrode besitzt. Beim Erwärmen dieses durch

einen Draht kurz geschlossenen Systems scheidet sich das Nickel quantitativ an der Platinelektrode ab. *R. Kremann.*

Die Miniskuskorrektionswerte von Quecksilker und Wasser, von Heinrich Göckel. (*Zeitschr. angew. Chem.* **16,** 49—52.)

Darstellung von Normalsalzsäure, von W. Heber Green. (*Chem. News* **87**, 5—8.)

Verfasser empfiehlt, das von Maxson (*Chem. News* **81**, 73) vorgeschlagene Verfahren der Titerstellung der Salzsäure mit isländischem Doppelspat durch Gewichtsverlust in ausgedämpftem Jenaer Glas auszuführen. *R. Kremann.*

Zur Bestimmung des Perchlorats, von M. Hönig. (*Chem. Ztg.* **27**, 32—33.)

Verfasser beobachtet, dafs man zur Reduktion der Perchlorate in geschmolzenem Salpeter aufser metallischem Blei (vergl. Selkmann, *Zeitschr. angew. Chem.* **1898**, 101) auch metallisches Eisen verwenden kann, während sich Zink und Aluminium weniger eignen. *R. Kremann.*

Die Jodometrie von Hypophosphiten und Hypophosphaten, von E. Rupp and Fink. (*Arch. Pharm.* **240**, 663—75.)

Da die Geschwindigkeit der Oxydation von unterphosphoriger Säure in saurer Lösung, die von phosphoriger Säure in alkalischer Lösung gröfser ist, empfehlen die Verfasser, bei Bestimmung von Hypophosphiten zunächst den Punkt der Oxydation zu phosphoriger Säure in saurer Lösung und dann den der Oxydation zu unterphosphoriger Säure nach Zusatz von etwas überschüssigem Natriumbikarbonat festzulegen. *R. Kremann.*

Über quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung, von M. Dittrich und C. Hassel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 284—89.)

Verfasser verwenden die Fällung von Mangan durch Persulfate auch zur Trennung von Calcium und Chrom. *R. Kremann.*

Über die gravimetrische Bestimmung des Tellurs, von R. W. Emerson und Mac Ivor. (*Chem. News* **87**, 17.)

Titrimetrische Bestimmnng von Salpetersäure, von J. K. Phleps. (*Amer. Journ. Science* [4] **14**, 440—44.)

Verfasser beschreibt eine Verbesserung des Hollandschen Verfahrens (*Chem. News* **17**, 219) der Salpetersäurebestimmung in Nitraten durch Stickstoffbestimmung. *R. Kremann.*

Über eine neue volumetrische Bestimmungsmethode des Hydroxylamins, von M. L. J. Simon. (*Compt. rend.* **135**, 1339—42.)

Ein Mol. Kaliumpermanganat verbraucht in neutraler Lösung vier Mol. Hydroxylaminoxalat, worauf sich die mafsanalytische Bestimmung des letzteren gründet. *R. Kremann.*

Zum Vorschlage einer Vereinfachung der Phosphatanalyse, von Max Passon. (*Zeitschr. angew. Chem.* **16**, 52—54.)

Trennung von Quarz und amorpher Kieselsäure, von B. Sjollema. (*Journ. Landw.* **50**, 371—74.)

Trennung der Alkalien und des Manganperoxyds, von H. Baubigny. (*Compt. rend.* **135**, 1110—13.)

Verfasser zeigt, dafs bei der Fällung von Mangan als Superoxyd durch Persulfate stets Alkali mitgerissen wird, das durch Auswaschen mit Ammoniumnitratlösung entfernt werden kann.

Möglicherweise bildet sich hier eine leicht zerfallende komplexe Verbindung. *R. Kremann.*

Über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron. Eine Entgegnung an Herrn Lorenz, von M. Le Blanc und J. Brode. (*Zeitschr. Elektrochem.* **8**, 939—40.)

Zur Elektrolyse des Quecksilbers, ein Beitrag zur Löslichkeit des Platins in Cyankalium, von F. Glaser. (*Zeitschr. Elektrochem.* **9**, 11—17.)

Die zu geringen Werte, die man bei der elektrolytischen Quecksilberabscheidung beim Arbeiten mit stärkeren Strömen erhält, beruhen auf einer Lösung des Platins in Cyankaliumlösung. *R. Kremann.*

Trennung von Blei und Mangan durch Elektrolyse, von A. F. Linn. (*Amer. Chem. Journ.* **29**, 82—84.)

Kolorimetrische Bestimmung der Borsäure, von Charles E. Cassal und Henry Gerrans. (*Chem. News* **87**, 27—28.)

Beitrag zur volumetrischen Bestimmung des Cers, von A. Waegner und A. Müller. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 283—84.)

Um Ceroverbindungen mafsanalytisch bestimmen zu können, mufs man dieselben in Ceriverbindungen überführen, die dann mit Hydroperoxyd titriert werden können. Verfasser schlagen vor, statt wie bisher Persulfatlösungen, Wismuttetroxyd zur Oxydation zu verwenden. *R. Kremann.*

Die Jodometrie von Ferrosalzen, von E. Rupp. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 164—66.)

Eine schnelle Methode zur Trennung von Zink und Alkalimetallen von Eisen, von H. C. Babitt. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1211 bis 1212.)

Technische Analyse von Eisen- und Nickelblöcken, von J. H. James und J. M. Nissen. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **22**, 3—4.)

Die Bestimmung von Mangan im Eisen und Stahl, von John V. R. Stehmann. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1207.)

Über die Manganbestimmung durch Persulfat, von G. von Knorre. (*Chem. Ztg.* **27**, 53—54.)

Verfasser betont im Gegensatz zu den Versuchen von Dittrich und Hassel (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 3266), dafs man die Fällung von Mangan durch Ammoniumpersulfat nicht zu dessen Trennung von anderen Metallen verwenden dürfe. *R. Kremann.*

Analytische Untersuchungen über die Einwirkung der wolframsauren und molybdänsauren Alkalien bezw. Ammoniaksalze auf die Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäurereaktion, von C. Reichard. (*Chem. Ztg.* **27**, 12—13.)

Durch Vanadin- und Wolframsäure wird die Bildung von Überchromsäure gestört. Während diese störende Wirkung von Vanadinsäure durch Zusatz von Natriumphosphat oder -arseniat aufgehoben wird, wird sie durch diesen Zusatz bei Wolframsäure noch verstärkt. *R. Kremann.*

Qualitative Trennung von Arsen, Antimon und Zinn, von J. Walker. (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 246.)

Ermittelung der in den gebräuchlichsten Legierungen häufig vorkommenden Metalle, von H. Peterson. (*Österr. Zeitschr. Berg-Hütt.* **51**, 43—46.)

Apparate und Hilfsmittel.

Hydrostatische Zeigerwage, von R. Kannegiesser. (*Chem. Ztg.* **27**, 35—36.)

Apparate zur Verflüssigung von Luft und Wasserstoff, von M. K. Olszewski. (*Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1902**, 619—33.)

Pyknometer, von Robert Leimbach. (*Journ. pr. Chem.* [2] **66**, 475—477.)

Über eine neue Wasserstrahlturbine mit und ohne Magnetdynamo, von R. Roth. (*Chem. Ztg.* **27**, 16.)

Neue Kaliapparate, von C. Gerhardt. (*Chem. Ztg.* **27**, 35.)

Kochflaschen-Isoliergriff, von Martin Wallach. (*Chem. Ztg.* **27**, 54—55.)

Heberpipette, von A. Gawalowski. (*Zeitschr. anal. Chem.* **42**, 19—20.)

Eine neue Form von Gaswaschflaschen und Absorptionsapparaten für die Elementaranalyse, von J. Wetzel. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 161—63.)

Über Diaphragmen, von J. Bernfeld & Co. (*Prospekt der Firma.*)

Es gelang, Diaphragmen aus Asbestplatten durch vorsichtiges Glühen bei einer bestimmten Temperatur herzustellen, die in heifsen alkalischen und neutralen Flüssigkeiten absolut beständig und durch den geringen Widerstand, den sie dem Stromdurchgange entgegensetzen, ausgezeichnet sind. *R. Kremann.*

Eine neue Pyrometerform, von John S. Lumsden. (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 41.)

Das Instrument beruht darauf, dafs die von der gleichen Gewichtsmenge vergaster Substanz hervorgerufenen Drucke der Temperatur proportional sind. Bei der Handlichkeit der Thermoelemente dürfte dieses Instrument sich kaum einbürgern. *R. Kremann.*

Laboratoriumsnotizen, von Zd. H. Skraup. (*Monatsh. Chem.* **23**, 1162 bis 1164.)

1. Verfasser beschreibt eine äufserst handliche Modifikation eines Vakuumvorstofses, der das Auswechseln der Vorlage gestattet ohne Druckänderungen im Apparat hervorzurufen.

2. Zur vollständigen Verbrennung des Leuchtgases in Verbrennungsöfen werden Eisenkerne mit langen Schlitzen zur Luftzufuhr empfohlen.

R. Kremann.

Vollpipette mit automatischer Einstellung des Nullpunktes, von C. Zahn. (*Chem. Ztg.* **27**, 70.)

Ein neues Pyknometer für chemisch-technische Zwecke, von C. N. Riiber. (*Chem. Ztg.* **27**, 94—96.)

Ein Heizschrank für Scheidetrichter, von C. Daeschner. (*Chem. Ztg.* **27**, 121.)

Ein neuer Dampfdichteapparat, von John S. Lumsden. (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 40.)

Man bestimmt das Molekulargewicht aus dem Druck der vergasten Substanz bei bestimmter Temperatur, indem man den Apparat durch Bestimmung des Druckes einer Substanz von bestimmtem Molekulargewicht aicht. Der Vorteil der nicht neuen Methode ist die Ersparnis der Barometerablesungen.

R. Kremann.

Bücherschau.

Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige, von Dr. Georg Lunge, Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich. Dritte vollkommen umgearbeitete Auflage. Erster Band: Handbuch der Schwefelsäurefabrikation. 1118 Seiten mit 512 eingedruckten Abbildungen. (Zugleich als zwölfte Lieferung von Bolley-Englers Handbuch der chemischen Technologie, Neue Folge.) Preis geh. 36 Mark; geb. in Halbfranz 38.50 Mark. (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 1903.)

Das „Handbuch der Sodaindustrie“ Lunges gehört zu den klassischen Werken der Chemie. Der Verfasser ist bekannt als hervorragende Autorität und unermüdlicher Forscher auf den Gebieten, die hier in einer Ausführlichkeit zur Darstellung gelangten, wie sie wohl kaum bei anderen Zweigen der Chemie wieder angetroffen wird. Diese Ausführlichkeit ist eine so grofse, dafs sie zunächst leicht als eine übertriebene erscheinen kann. Beschäftigt sich doch der vorliegende gewaltige, 1118 Seiten umfassende Band einzig und allein mit der Fabrikation der Schwefelsäure! Wenn nun dieser Stoff auch als Grundlage fast der ganzen chemischen Industrie, als der für den Chemiker wichtigste Stoff überhaupt angesehen werden muss, so wird man doch erst durch näheres Studium des Handbuches den leicht aufkommenden ersten, man könnte sagen „äufseren“

Eindruck los werden, dafs hier zuviel geboten wurde. Im Gegenteil, man wird bei der Lektüre öfter das Gefühl haben, dafs etwas zu kurz behandelt wurde oder fehlt, als dafs der Verfasser zu weitschweifig gewesen wäre. Das liegt allerdings sicher hauptsächlich daran, dafs ein Leser, der sich über ein grofses Werk ein Urteil bilden will, mit Vorliebe Kapitel und Gegenstände aufschlägt, mit denen er sich selbst mehr oder weniger eingehend beschäftigt hat. In den Kapiteln aber, in denen man selbst gewissermafsen Spezialist ist, wird man dann leicht dieses und jenes vermissen, das einem wichtiger erscheint, als es wirklich ist. Man darf nicht verlangen, dafs der Verfasser des Ganzen diese Spezialitäten so beherrscht, als man es zufällig gerade selbst tut.

Die vorige Auflage vorliegenden Werkes erschien vor 10 Jahren. Im Hinblicke auf den grofsen Umfang und dadurch bedingten hohen Preis des Buches mag es manchem Interessenten etwas früh erscheinen, dafs ihm so bald wieder die Beschaffung der neuen Auflage zugemutet wird. Die weitgehenden Änderungen und durchgreifenden Umgestaltungen, welche der behandelte Gegenstand und damit notwendig auch das Buch in sehr vielen Teilen im Laufe des letzten Jahrzehntes erfahren haben, lassen die Neuauflage bei näherer Prüfung aber doch als durchaus notwendig erscheinen, und kein Interessent aus Wissenschaft und Praxis wird umhinkönnen, die zweite Auflage durch die dritte zu ersetzen. Was nun das Handbuch Lunges vor der Mehrzahl ähnlicher grofs angelegter, Zweige der technischen Chemie behandelnder Werke ganz besonders hervorhebt, ist, dafs es ganz und gar nicht eine blofse Kompilation der umfangreichen Literatur, einschliefslich der Patentschriften, ist, dafs der Verfasser vielmehr in liberalster Weise durch Mitarbeit hervorragender, ausübender Fachleute unterstützt worden ist — ein schönes Zeichen dafür, dafs die engherzige Furcht der Technik, durch Belehrung Anderer sich selbst zu schaden, mehr und mehr schwindet. Nur die Trustgesellschaften der Engländer und Amerikaner waren nicht grofsherzig und weitsichtig genug, zu der gegenseitigen Belehrung selbst etwas beizusteuern. Die Ausstattung des Buches in bezug auf belehrende Abbildungen ist eine ganz hervorragende. Verfasser und Verleger haben keine Arbeit noch Kosten gescheut, die Darstellungen der vorigen Auflage durch neue zu ersetzen. Es soll das ganz besonders betont werden, da in Neuauflagen anderer Werke oft noch Apparate und Einrichtungen dargestellt werden, die als überholt längst aus den Betrieben verschwunden sind.

Zum Schlufs möchte der Referent noch auf einige Kleinigkeiten aufmerksam machen, die ihm aufgefallen sind und denen er nicht ganz zustimmen kann. Auf Seite 54 wird behauptet, dafs die Schwefelsäurebestimmung bei gewöhnlicher Arbeitsweise durch Gegenwart von Eisen nicht mehr als um 0.18 % fehlerhaft werde. Diese Angabe ist, wie nicht nur Jannasch und Richards, sondern auch der Referent in Gemeinschaft mit Thiel durch zahlreiche Analysen nachgewiesen hat, durchaus unzu-

treffend, die Fehler können um das Mehrfache gröfser sein, und Abweichungen von 0.18% kommen auch ohne Eisen vor. Dafs die auf Seite 57 gegebenen Vorschriften von Heidenreich, Herting und Lehnardt nach Versuchen von Küster und Thiel unbrauchbar sind, hätte erwähnt werden müssen. In dem Kapitel über das Kontaktverfahren ist manches nicht ganz einwandsfrei, besonders in der Polemik gegen die bösen Theoretiker, die nachher immer alles viel besser wissen, wenn es ihnen der brave Techniker erst vorgemacht hat. Besonders bemerkbar macht sich der Umstand, dafs häufig die technisch besten Bedingungen mit den Bedingungen verwechselt werden, bei welchen das günstigste Gleichgewicht erreicht wird. Das Optimum des Theoretikers unterscheidet sich aber vom Optimum des Technikers sehr wesentlich dadurch, dafs ersterer immer, letzterer nie Zeit hat. Der Grundsatz, dafs Katalysatoren die Erreichung von Gleichgewichten nur beschleunigen, das Gleichgewicht selbst aber nie verschieben, ist ein feststehender, jede gegenteilige Angabe ist notwendig falsch. In Bezug auf das Kapitel „Kontaktschwefelsäure" kann man nur bedauern, dafs das ausgezeichnete Werk nicht ein Jahr später erschienen ist.

F. W. Küster.

Das chemische Praktikum. Ein kurzer Leitfaden für Schule und Selbstunterricht von Dr. phil. E. Dennert, Oberlehrer am evang. Pädagogium zu Godesberg. Zweite umgearbeitete und stark vermehrte Auflage. 58 Seiten mit Schreibpapier durchschossen. (Hamburg und Leipzig, Leop. Voss, 1903.)

Einleitend bemerkt der Verfasser, dafs sich Kekulé einst ihm gegenüber sehr ablehnend über praktische chemische Arbeiten im Schullaboratorium ausgesprochen habe, weil doch nichts dabei herauskomme. Der Referent weifs aus eigener Erfahrung, dafs auch heute noch wenigstens einzelne unserer Hochschullehrer sich dem Urteile Kekulés anschliefsen, der Referent aber stimmt auf grund ausgedehnter Erfahrung an sich selbst wie an anderen dem Verfasser vorliegenden Büchleins durchaus zu, wenn er im Gegenteil behauptet, dafs gut geleitetes praktisch-chemisches Arbeiten schon auf der Schule aufserordentlich nützlich und wertvoll ist — und zwar in allererster Linie für diejenigen, welche sich nach Absolvierung der Schule nicht mehr mit Chemie zu beschäftigen Gelegenheit haben. Denn der aufserordentliche pädagogische Wert der praktisch ausgeübten Chemie durch Schärfung der Beobachtungsgabe und Ausbildung der manuellen Geschicklichkeit ist doch viel zu allgemein bekannt und anerkannt, als dafs wir diese Disziplin als vorzügliche Ergänzung zu der vorwiegend philologischen Ausbildung unserer Jugend vorenthalten dürften. Die Chemie zeigt sich hierin der Physik dadurch noch überlegen, dafs in der Physik ein gleichzeitiges Experimentieren gröfserer Klassen nicht durchführbar ist, während das in der Chemie keinerlei Schwierigkeiten macht. Aber auch für diejenigen Schüler, welche sich später als Studenten der Chemie zuwenden, ist das praktische Arbeiten in den z. T. sehr schön

eingerichteten Schullaboratorien sehr wertvoll. In der Schule wird ja im allgemeinen sehr viel gründlicher gelernt als auf den Universitäten. Deshalb zeichnen sich sehr häufig noch nach Jahren die Studenten durch eine sehr sichere Grundlage und weit entwickelte Beobachtungsgabe sehr vorteilhaft aus, welche schon auf der Schule in mehrjährigem praktischen Unterricht das gründlich kennen gelernt und eingeübt haben, was andere in der goldenen Freiheit der ersten Semester erst zu sehen bekommen — oft recht oberflächlich, trotz Verbandsexamens. Für einen derartigen praktischen Schulunterricht ist nun das vorliegende Büchlein geschrieben. Der Verfasser ist von dem auch nach Ansicht des Referenten allein richtigen Grundsatze ausgegangen, die Arbeiten nicht mit Reaktionen von Salzen und qualitativer Analyse zu beginnen, sondern sich eng an den Vortrag anzulehnen. — Der Referent möchte auf einige Punkte aufmerksam machen, die ihm als verbesserungsbedürftig aufgefallen sind. Die vom Verfasser benutzte Nomenklatur ist nicht genügend sauber und konsequent, ein oft zu machender Vorwurf, den ein Schulbuch am allerwenigsten hervorrufen sollte. Seite 11 wird Zinndioxyd als „Zinnsäure" bezeichnet, Zinnstein ist nicht Zinnsäure, sondern Zinndioxyd. Die Nomenklatur darf nicht mehrere Jahrzehnte hinter der Entwickelung der Wissenschaft zurückbleiben. Wenn man auch sehr alten Herren noch das Recht zugestehen wird, die Verbindung SO_3 als Schwefelsäure zu bezeichnen, so hat ein Lehrer der Jugend dieses Recht nicht, er hat vielmehr die Pflicht, die Bewältigung des Lehrstoffes dadurch zu erleichtern, dafs Formeln und Namen in sorgfältige Übereinstimmung gebracht werden. Kohlensäure — Kohlendioxyd; Schweflige Säure — Schwefeldioxyd u. s. w. — Seite 32. Das Fällungsmittel für Natriumsalze ist pyroantimonsaures Kalium. — Seite 35. Ferrisalze und Schwefelwasserstoff geben unter Schwefelabscheidung Ferrosalze. *F. W. Küster.*

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 139. Thermodynamische Abhandlungen über Molekulartheorie und chemische Gleichgewichte. Drei Abhandlungen aus den Jahren 1867, 1868, 1870 und 1872 von C. M. Guldberg. Aus dem Norwegischen übersetzt und herausgegeben von R. Abegg. 85 Seiten mit 9 Figuren im Text. Preis geb. 1.50 Mark. (Leipzig, Wilh. Engelmann, 1903.)

Richard Abegg hat sich ein grofses Verdienst dadurch erworben, dafs er uns in den Heften Nr. 104 und Nr. 139 der Ostwaldschen Klassiker eine Reihe hochbedeutender Abhandlungen des grofsen norwegischen Forschers durch Übersetzen ins Deutsche zugänglich gemacht hat. Beim Durchsehen der vorliegenden Druckseiten wird man öfter wie einmal Anlafs haben, darüber zu staunen, dafs sich hier bei Guldberg schon so manches klar und bestimmt ausgesprochen findet, was man erst für Errungenschaft viel späterer Zeit gehalten hatte — eine erklärliche Folge des Umstandes, dafs die Veröffentlichung der Aufsätze in Organen

geschah, die aufserhalb des kleinen Norwegen Beachtung nicht finden konnten. *F. W. Küster.*

Grundrifs der reinen und angewandten Elektrochemie, von P. Ferchland, Dr. phil. 270 Seiten mit 59 Figuren im Text. Preis 5 Mark. (Halle a/S., Wilhelm Knapp, 1903.)

Der Verfasser ist bemüht gewesen, seinen Gegenstand so zu behandeln, dafs ein Student, der etwa im 4. Semester Chemie studiert, mit den auf dieser Stufe normalerweise erworbenenen chemischen und physikalischen Kenntnissen ohne Mühe folgen kann. Alles, was von einem solchen Studierenden noch nicht vorausgesetzt werden darf, für das gründliche Verständnis der Elektrochemie aber doch erforderlich erscheint, wird deshalb ausführlich und leichtverständlich vorgetragen, so die Theorie der Lösungen, die elektrischen Mefsmethoden, die wichtigeren Sätze der Elektrodynamik u. s. w. Die Darstellung zeichnet sich durch Klarheit und Einfachheit vorteilhaft aus, sie wird durch gut gezeichnete Figuren zweckdienlich unterstützt. Das Buch kann zur Einführung in die Elektrochemie, namentlich auch zum Selbststudium, bestens empfohlen werden.

F. W. Küster.

Enzyklopädie der Photographie, Heft 46. Chemie für Photographen. Unter besonderer Berücksichtigung des photographischen Fachunterrichts von Dr. F. Stolze 179 Seiten. Preis 4 Mark. (Halle a/S., Wilhelm Knapp, 1903.)

Lehrbücher der Chemie für spezielle Erwerbszweige zu schreiben, ist naturgemäfs eine recht schwierige Aufgabe. Soll ein derartiges Buch z. B. für die Photographen bestimmt sein, so mufs es in erster Linie photochemische Vorgänge und solche Stoffe ausführlich behandeln, die für den Photographen von besonderer Wichtigkeit sind. Das ist aber mit Aussicht auf Erfolg nur dann möglich, wenn eine gediegene, lückenfreie Grundlage geschaffen wird, ohne welche die den Photographen interessierenden Spezialitäten nicht mit Aussicht auf Erfolg zum Vortrag gebracht werden können. Diese Grundlage darf aber andererseits keine zu ausgedehnte werden, denn — so wünschenswert es auch wäre — es kann dem Photographen von Fach nicht zugemutet werden, allzuviel Zeit auf die Aneignung chemischer Kenntnisse zu verwenden. Eine Folge derartig zum Teil direkt widereinander stehender Interessen und Gesichtspunkte ist es denn, dafs derartige Versuche, Lehrbücher der Chemie für besondere Interessentengruppen zu schreiben, meist wenig erfolgreich ausfallen. Im vorliegenden Falle mufs zudem die Aufgabe des Verfassers noch als eine ganz besonders schwierige angesehen werden, da gerade die Photochemie sich einerseits noch in voller Entwickelung befindet, andererseits zu den schwierigsten Kapiteln gehört, die die Chemie überhaupt kennt. Der Verfasser ist sich dieser Schwierigkeiten sehr wohl bewufst gewesen. Er hat zunächst versucht, den Leser so weit in die Lehren der allgemeinen und experimentellen Chemie einzuführen, dafs er imstande sei, einfache chemische Vorgänge zu

verstehen. Dem Referenten will es scheinen, dafs hier sehr vieles geboten wurde, was ganz ohne Schaden hätte fortfallen können, während andererseits sehr vieles zu vermissen ist, was für den Photographen zu wissen nützlich und wichtig ist. Das Buch erscheint allzuwenig für den Photographen im besonderen zugeschnitten. Stünde es nicht auf dem Titelblatt, so würde man beim Durchblättern des Buches nicht zu der Erkenntnis gelangen, dafs es sich hier um eine „Chemie für Photographen" handelt, man würde eher glauben, es mit einem der landläufigen kleinen Lehrbücher der Chemie nicht allzu moderner Aufmachung zu tun zu haben.

F. W. Küster.

Die Schule der Chemie. Erste Einführung in die Chemie für jedermann, von W. Ostwald, o. Professor der Chemie an der Universität Leipzig. 1. Teil. Allgemeines. 186 Seiten mit 46 Abbildungen im Text. Preis geh. 4.80 Mark; geb. in Ganzleinen 5.50 Mark. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1903.)

Wie der Referent, so wird die Mehrzahl der Fachgenossen, welche vorliegendes Büchlein aufschlagen, erstaunt, ja erschreckt sein über die Form, in der Ostwald hier unsere Wissenschaft dem Lesenden darbietet. Es ist das die Form des Zwiegespräches zwischen Lehrer und Schüler, eine Form, der man mit berechtigtem Mifstrauen entgegenzutreten pflegt, indem sie mit Vorliebe dort verwendet zu werden pflegt, wo entweder die Wissenschaft durch elementarste, meist oberflächlichste Darstellung popularisiert werden, oder wo, wie durch die „Katechismen", dem Leser durch Eintrichterung der Antworten auf besonders beliebte Fragen mit möglichst wenig Kenntnissen durch das Examen geholfen werden soll. Die Verfasser derartiger „Katechismen" und „elementarer" Darstellungen sind nun meist ihrer nur scheinbar leichten, in Wahrheit aber sehr schwierigen Aufgabe ganz und gar nicht gewachsen, woraus sich denn leicht erklärt, dafs die in solchen Büchern beliebte Form bei denen recht unbeliebt zu sein pflegt, die es mit ihrer Wissenschaft ernst nehmen. Das Unbehagen, das uns also beschleicht, wenn wir den ersten Blick in den neuesten, kleinsten Ostwald werfen, dürfte deshalb berechtigt sein, es wird aber sofort der Neugierde weichen, zu erfahren, was den grofsen Meister unserer Wissenschaft bewogen hat, diese für ernste Darstellungen so ungewöhnliche Form zu wählen und wie sein seltenes Talent fesselnder, klarer und anregender Darstellung unter diesen Umständen zur Geltung kommt. Wenn sich so das erste Gefühl des Unbehagens schnell in Neugierde verwandelt hat, so wird ebenso schnell, schon während der Lektüre der ersten Seiten, die Neugierde sich in ungetrübte Freude über das Gebotene verwandeln, denn mit jeder Seite wächst beim Leser die Überzeugung, dafs es sich hier um ein ganz hervorragendes, in unserer Wissenschaft einzig dastehendes Buch handelt, in dem sich das didaktische Talent des Verfassers zur vollsten Höhe entwickelt hat.

Ostwald verfolgt in seinem jüngsten Werke die Idee, die grofsen

Errungenschaften der Chemie auch den weitesten Kreisen zugänglich zu machen. An die Vorbildung werden deshalb keine höheren Anforderungen gestellt, als man sie an jeden stellen darf, der die Elementarschule durchgemacht hat. Es ist natürlich eine sehr schwierige Aufgabe, auf der Basis einer derartigen Vorbildung Begriffe zu entwickeln, die zum Teil zu den schwierigsten der gesamten Naturwissenschaften gehören. Der Autor aber hat seine Aufgabe mit bewunderungswürdigem Geschick gelöst, er ist nicht dabei stehen geblieben, wie das recht oft in der Mehrzahl der auf weit höheren Voraussetzungen aufgebauten Lehrbücher geschieht, die notwendigen Begriffe so ohngefähr festzulegen, es geschieht das vielmehr durchweg mit einer Gründlichkeit, welche die Lektüre des Buches auch für den „fertigen“ und in der Wissenschaft ergrauten Chemiker zu einer nicht nur genufsreichen, sondern auch hervorragend nützlichen machen mufs. Es soll übrigens nicht unterdrückt werden, dafs dem braven Elementarschüler unter den zahlreichen naiven, oft belustigend wirkenden Fragen und Antworten des öfteren auch solche mit unterlaufen, die einen ganz tüchtigen alten Philosophen verraten — wohl eine Induktionserscheinung vom Lehrer auf den Schüler.

Dafs Ostwald, seiner wohlbegründeten Überzeugung getreu, schon hier auf elementarster Stufe die Chemie im modernsten Gewande vorträgt, ist selbstverständlich. Die allgemeine und physikalische Chemie befafst sich eben mit den allgemeinen Fragen, welche für die anorganische und für die organische, für die reine und für die angewandte Chemie gleich grundlegend sind. Sie ist deshalb die natürliche Grundlage für jede wahre chemische Bildung, wenn sie auch leider auf den meisten Hochschulen noch als Luxuszugabe zu der ohne sie schon „abgeschlossenen“ chemischen Ausbildung angesehen und behandelt wird, indem sie in dem „offiziellen“ Bildungsgang des jungen Chemikers unberücksichtigt bleibt und nur allenfalls — aber keineswegs immer! — durch Extraveranstaltungen junger Privatdozenten erworben werden kann. Die allgemeine Chemie soll und mufs aber die Grundlage des chemischen Unterrichtes von seinen ersten Anfängen an sein. Dafs sie es auch sein kann, ist schon oft genug und lange genug bewiesen worden, von Hochschullehrern und Realgymnasiallehrern, dafs sie es aber auch auf aller elementarster Stufe des Unterrichts sein kann, ist hier auf das schlagendste nachgewiesen. Es mufs sogar behauptet werden, dafs es ohne Heranziehung der so allgemein interessierenden Fragen der allgemeinen Chemie unmöglich wäre, die Darstellung durchgehend so fesselnd lebendig und interessant zu machen, wie es hier der Fall ist; und erste Vorbedingung für günstige Unterrichtserfolge ist es bekanntlich, die lebhafte Teilnahme der Zuhörer wachzuhalten durch gemeinsame, allmählich tiefer eindringende Besprechung allgemein interessierender Fragen, während andererseits die Teilnahme durch nichts so rasch erstickt wird, wie durch Berge von Tatsachen. Der Verfasser hat seine Darlegungen durch zahl-

reiche, zwar durchgehend sehr einfache, aber doch sehr lehrreiche Versuche unterstützt. Wunderbar ist das Geschick, wie er durch planmäfsig geleitete Fragen dem Schüler über Denkschwierigkeiten hinweghilft und ihn selbst Definitionen schwierigster Art in präzisester Form finden läfst, die auch manchem im Lehramt ergrauten Chemiker Schwierigkeiten bereiten würden, obwohl ihm die Begriffe selbst durchaus geläufige sind.

Der Referent hat nun das Bedürfnis empfunden, für die von anderer Seite angezweifelte Brauchbarkeit des vorliegenden Büchleins, das übrigens noch durch einen speziellen Teil ergänzt werden wird, den praktischen Beweis zu erbringen. Er hat deshalb seine Frau durch einen seiner Assistenten im strengsten Anschlusse an das Buch unterrichten lassen. Die Vorbedingungen für das Gelingen des Versuches waren sicher nicht zu günstig gewählt, denn es gibt wohl für naturwissenschaftlichen Unterricht keine schlechteren Grundlagen, als die Ausbildung auf unseren höheren Töchterschulen. Das auch für den elementarsten Unterricht in der allgemeinen Chemie erforderliche mathematische Können versagt weitgehend, denn auf der höheren Töchterschule wird nichts so wenig gepflegt, wie die mathematische Denkform, deren zarte Keime im späteren Leben der Dame aus Mangel an Nahrung bald ganz zugrunde gehen. Die Ausbildung in jeder anderen Richtung ist weit besser. So zeigte sich denn auch bei meiner Frau, dafs bei der Durcharbeitung des Buches die einzigen ernstlichen Schwierigkeiten empfunden wurden bei der allgemeinen Formulierung des Boyleschen Gesetzes (S. 147). Im übrigen aber konnte der Stoff weit schneller, und zwar durchaus gründlich, bewältigt werden, als der Verfasser es vorgesehen hat. Bei 3 Unterrichtsstunden in der Woche liefsen sich anfangs, als noch nicht so zahlreiche zeitraubende Versuche vorkamen, pro Stunde gut 3 Lektionen erledigen, wobei natürlich eine sehr gewissenhafte, übrigens durchaus selbständige häusliche Vorbereitung notwendig war. Der ganze Stoff konnte mit denkbar bestem Erfolge in etwa 15 Lektionen bewältigt werden. Der Referent ist hiernach von der ausgezeichneten Brauchbarkeit vorliegenden Büchleins auf das vollkommenste überzeugt. Es kann keine bessere und zweckmäfsigere Methode geben, auch nur ganz elementar vorgebildete Schüler in die allgemein gültigen Grundlagen der Chemie einzuführen, als die hier von Ostwald befolgte. Ostwalds „Schule der Chemie“ mufs in der Hand jedes Chemikers und Naturwissenschaftlers sein, ja, in der Hand jedes gebildeten Laien, der eine Vorstellung davon gewinnen will, was die neuere Chemie treibt, was sie lehrt, was ihre Mittel und Ziele sind. Ohne eine solche Vorstellung aber wird das Weltbild des Einzelnen stets eine klaffende, wenn auch nicht immer empfundene Lücke aufweisen. *F. W. Küster.*

Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden **34, 35, 36.**

Autorenregister.

L = Litteraturübersicht, B = Bücherbesprechung.

A.

Abegg, F., s. Küster, F. W.

Abegg, R., Ein einfacher Flüssigkeitswiderstand zum Laboratoriumsgebrauch **34**, 247 L.

— Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen **35**, 378 B.

— Über die Komplexbildung von Quecksilbersalzen. (Nach Versuchen von Cl. Immerwahr und Zander) **35**, 480 L.

— Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation **36**, 134 B.

— Gefäfse aus geschmolzenem Quarz **36**, 430 L.

— Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 139. Thermodynamische Abhandlungen über Molekulartheorie und chemische Gleichgewichte **36**, 448 B.

— und Bodländer, G., Das Problem der Systematisierung der anorganischen Verbindungen. (Entgegnung an James Locke) **34**, 180.

— — Elektroaffinität als Grundlage der Klassifikation anorganischer Verbindungen **36**. 120 L.

Abegg, R. u. Gaus, W., Beiträge zur Theorie der direkten Bestimmungsmethode von Ionenbeweglichkeiten **35**, 215 L.

— und Herz, W., Borsäure, Fluorkalium und Flufssäure. (Nach Versuchen von R. Abegg, C. J. J. Fox und W. Herz) **35**, 129.

— und Riesenfeld, H., Über die Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes **34**, 386 L.

Acherson, Edward G., Zur Geschichte der Entdeckung des künstlichen Graphits **35**, 362 L.

Ackroyd, William, Über d. Marsh-Berzeliusschen Arsenniederschlag **35**, 368 L.

— Die tellurische Verbreitung der Elemente in Beziehung zu ihrem Atomgewicht **36**, 255 L.

Adams, Maxwell, Über einige Hydroxylaminverbindungen **36**, 123 L.

Ador, A., Oeuvres Complètes de J. C. Gallisard de Marignac. Tome II. **35**, 235 B.

Allan, F. B., Die Sulfate des Wismuts **35**, 117 L.

Allen, E. T. und Gottschalk. V. H., Untersuchungen über die Wolframoxyde **35**, 122 L.
— Lucius E., s. Hulett, Georg A
— S. J., s. Rutherford, E.
Alt, H., s. Fischer, K. F.
Aloy, J., Einwirkung von Wismutoxyd auf verschiedene Metalllösungen **34**, 387 L.
— Über das Atomgewicht des Urans Antwort an G. Hinrichs **35**, 123 L.
— Über eine Farbenreaktion der Uransalze und des Wasserstoffsuperoxyds **35**, 367 L.
Anderson, W. R., s. Mellor, J. W.
Andrews, Launcelot W., Eine neue volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit **36**, 76.
— Über eine Methode zur Bestimmung sehr geringer Dampftensionen unter bestimmten Bedingungen **36**, 119 L.
— und Goettsch, Henry Max, Über Jodstärke **36**, 122 L.
Antony, U., Über die Bildung der Dithionsäure **35**, 361 L.
— und Paoli, Oxydierbarkeit des Chromhydrats **35**, 366 L.
Appelberg, A., Die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid in Rücksicht auf die Beziehung von Stromdichte und Stromausbeute **36**, 36.
Archetti, A., Beitrag zum Studium der Wirkungen des Lichtes **35**, 218 L.
— Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs **35**, 231 L.
Archibald, E. H., s. Richards, Th. W.
Armstrong, Henry E., Klassifikation der Elemente **35**, 211 L.
— Chemische Veränderung und elektrische Leitfähigkeit von Gasen **35**, 215 L.
— und Lowry.
Arndt, Kurt, Über Titration von freiem Alkali bei Gegenwart von Nitriten **35**, 368 L.
— Zur Gewinnung metallischen Calciums **36**, 424 L.
Arnold, C., Eine Modifikation des Kippschen Apparates **34**, 392 L.
— Abrifs der allgemeinen oder physikalischen Chemie **35**, 380 B.
— und Mentzel, C., Zum qualitativen Arsennachweis **34**, 246 L.
— — Alte und neue Reaktionen des Ozons **35**, 113 L.
— — Verbesserte Reaktionen und Darstellungsmethoden des Ozons. Ursol Dals-Reagens auf Ozon **36**, 261 L.
d'Arsonval, Die flüssige Luft **35**, 360 L.
— Bemerkungen zu der Veröffentlichung von M. G. Claude über die Verflüssigung der Luft **35**, 369 L.
D'Asey, R. F., Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Licht und die entladende Wirkung dieser Zersetzung **34**, 129 L.
Ashley, Harrison Everett, s. Fay, Henry.
Astruc, A. und Murco, H., Über die Perchlor- und Perjodsäure **36**, 261 L.
Auerbach, F., Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre **35**, 380 B.
Aubel, Edmond van, Über den elektrischen Widerstand des Bleisulfids bei sehr tiefen Temperaturen **36**, 266 L.
— Über die Brechungsindices flüssiger Gemische **36**, 432 L.
Auchy, George, Notiz über die Bestimmung von Molybdän im Stahl **35**, 126 L.
— Die schnelle Verbrennung von Kohlenstoff durch Verbrennung **36**, 437 L.
Auger, V., Über das Arsensäureanhydrid und seine Hydrate **35**, 116 L.
Austin, Martha, Die Ammoniumdoppelphosphate in der Analyse **35**, 368 L.
Autenrieth, W., Über einige chromsaure und dichromsaure Salze **35**, 229 L.

Averkieff, N., Über die Fällung krystallinischen Goldes durch Formaldehyd **35**, 329.
— Über das Ausfällen metallischen Goldes in krystallinischem Zustande durch Formaldehyd **36**, 439 L.

B.

Babitt, H. C., Eine schnelle Methode zur Tennung von Zink und Alkalimetallen von Eisen **36**, 443 L.
Bach, A., Zur Frage nach der Existenz höherer Hydroperoxyde **34**, 130 L.
— Über das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd **34**, 245 L.
— Hydrotetroxyd und Ozonsäure **36**, 261 L.
— Über das Verhalten der Chromsäure gegen das Carosche Reagens **36**, 421 L.
Baeyer, Adolf und Villiger, Victor, Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs **34**, 385 L.
— Über Ozonsäure **36**, 262 L.
Bailhache, G., Über die Mehrzahl der blauen Molybdänoxyde **34**, 245 L.
Baker, H. B., Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff **34**, 240 L.
Ball, W. C., Eine neue Farbreaktion des Hydroxylamins **34**, 133 L.
Baly, E. C. C. und Donnau, F. G., Die Veränderung der Oberflächenspannung und Dichte von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd mit der Temperatur **35**, 212 L.
Bancroft, Wilder D., Analytische Chemie u. die Phasenregel **35**, 123 L.
— Beschränkungen des Massenwirkungsgesetzes **35**, 356 L.
— Synthetische Analyse von festen Phasen **35**, 368 L.
Barbier, Ph., Über das violette Manganimetaphosphat von Gmelin **36**, 426 L.
— Über ein violettes Ammoniummanganiphosphat **36**, 436 L.
Barillet, C. L., s. Brochet, A.
Barnes, H. T. und Cooke, H. L., Umwandlung des Zinksulfats **35**, 364 L.
— James, s. Jones, Harry C.
Barth, Ad., s. Hantzsch, A.
Barthe, L., Betrachtungen über die Trennung von Arsen und Antimon, wenn sie in geringen Mengen gemischt sind, mittels der „klassischen" Methode **34**, 246 L.
Barus, C., Freiwillige Kernbildung und Kernbildung durch Schütteln von Lösungen **35**, 355 L.
— E., Geschwindigkeit und Struktur der Kondensationskerne **36**, 119 L.
Baskerville, Charles, Weil, Lionel und Harris, Isaac F., Einige chlorwasserstoffhaltige Sulfate **34**, 131 L.
— und Bennet, H. H., Arsenpentachlorid **36**, 422 L.
Bassett jun., H., s. Donnan, F. G.
Batek, A., s. Brauner, B.
Batschinsky, A., Über eine Erweiterung des Begriffes der kritischen Gröfsen **35**, 212 L.
— Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur und ihrer chemischen Konstitution **35**, 212 L.
Baubigny, H., Über die Bestimmung des Mangans **36**, 430 L.
— Trennung der Alkalien und des Manganperoxyds **36**, 443 L.
Baud, E., Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit wasserfreiem Aluminiumchlorid **35**, 227 L.
— Über die Kryolithe **36**, 423 L.
— Aluminiumfluorid **36**, 440 L.
Baur, E., Allgemeiner Bericht über Sauerstoffaktivierung **34**, 130 L.
— Chemische Kosmographie **36**, 129 B.
Baxter, Gregory Paul, Die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat **36**, 270 L.

Beckmann, Ernst, Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröfsen. V. Weitere Ausarbeitung der Siedemethode **34**, 384 L.

— Über Spektrallampen. IV. **35**, 233 L.

Becquerel, Henry, Über einige Eigenschaften d. Strahlung der radioaktiven Körper **34**, 128 L.

Behrendt, E. C., s. Koppel, J.

Behrens, H., Ein Beitrag zur Kenntnis der Metalle der Ceriumgruppe **34**, 139 L.

Belloc, G., Über die Thermoelektrizität des Stahls und des Ferronickels **34**, 139 L.

Bellucci, Italio, Über die Monochlorplatinsäure **36**, 426 L.

Bemmelen, J. M. van, Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure **34**, 135 L.

— Die Absorption. Absorptionsverbindungen von Hydrogels falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können **36**, 380.

Benedicks, Karl, Der elektrische Leitungswiderstand des Stahls und des Eisens **35**, 228 L.

Bennet, H. H., s. Baskersville, Ch.

Benson, Clara C., Oxydation von Ferrosalz durch Chromsäure **36**, 440 L.

Benvist, L., Experimentelle Bestimmung verschiedener Sorten von X-Strahlen durch das Radiochronometer **34**, 128 L.

Benzian, R., s. Fischer, Th.

Benz, E., Über die Thoriumbestimmung im Monazitsande **35**, 125 L.

Berg, A., Über die Bestimmung der schwefligen Säure durch titrierte Jodlösung **36**, 428 L.

Bernfeld & Co., J., Über Diaphragmen **36**, 444 L.

Berthelot, Neue Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd **34**, 129 L.

Berthelot, Über die bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Kaliumpyrogallat entwickelte Wärme **34**, 131 L.

— Chemische Gleichgewichte. Ammoniumphosphate u. Chlormagnesium. — Neue Untersuchungen über die Neutralisation der Phosphorsäure. — Reaktionen von zwei Basen, welche gleichzeitig mit Phosphorsäure gemischt werden. — Bildung der unlöslich. Phosphate durch doppelte Umsetzungen: Zweibasisches Natriumphosphat und Silbernitrat. — Phosphorsäure und Erdalkalichloride. — Ammoniumphosphate u. Chlorbaryum **34**, 134 L.

— Neue Untersuchungen über die Legierungen von Gold und Silber und über andere aus ägyptischen Gräbern stammende Gegenstände **34**, 138 L.

— Bemerkungen über die Anwendung und die Empfindlichkeit der Lackmustinktur **34**, 140 L.

— Untersuchungen über die Neutralisation. Über die Titrierung von Säuren und Basen komplexer Natur mit Farbstoffen **34**, 140 L.

— Analyse einiger antiken Metallgegenstände **34**, 246 L.

— Untersuchungen über die elektromotorischen Kräfte **35**, 109 L.

— Über Polarisationserscheinungen **35**, 110 L.

— Untersuchungen über die galvanischen Elemente, welche auf der Zusammenwirkung einer Salzreaktion mit einer Oxydations-Reduktionswirkung beruhen **35**, 110 L.

— Studien über Oxydations- und Reduktionsketten. — Gemeinsame Lösungsmittel. — Wirkung der Basen auf die Säuren **35**, 110 L.

— Verfahren zur Feststellung der elektrolytischen Wirkung eines Elements **35**, 110 L.

— Neue Versuche über galvanische Ketten, die auf der Wechselwirkung

zweier Flüssigkeiten beruhen **35**, 216 L.

Berthelot, Elektrolytische Wirkung von Säure-Alkaliketten **35**, 359 L.

— Beziehungen zwischen Stromstärke u. sichtbarer elektrolytischer Wirkung **35**, 359 L.

— Neue Versuche über die Grenze der Stromstärke einer Kette, die der Äufserung einer in einem Voltameter sichtbaren elektrolytischen Wirkung entspricht **36**, 259 L.

— Untersuchungen über Elemente, welche auf die gegenseitige Einwirkung von zwei Salzlösungen begründet sind **36**, 259 L.

— Über den Siedepunkt des Selens u. über einige andere pyrometrische Konstanten **35**, 115 L.

— Über die Umwandlung von Diamant in schwarze Kohle während seiner Oxydation und die isomeren Umwandlungen der einfachen Körper während der Zersetzungen und Verbindungen **36**, 422 L.

— Über die Verunreinigung des komprimierten Sauerstoffs u. deren Rolle bei den mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe ausgeführten Verbrennungen **36**, 427 L.

Bertheim, A., s. Rosenheim, A.

Betts, Anson G., Über eine Methode zur Extraktion des Broms **34**, 141 L.

Bial, Manfred, Über die antiseptische Funktion des H-Ions verdünnter Säuren **35**, 215 L.

Bialas, J., s. Duprè jun.

Biedermann, Dr. Rudolf, Technisch-chemisches Jahrbuch 1900. **34**, 253 B.

Biewend, R., Über den Kadmiumgehalt der Zinkerze, insbesondere der oberschlesischen, das Verhalten kadmiumhaltiger Zinklegierungen vor dem Lötrohre und der Nachweis des Kadmiums und des Zinks auf trockenem Wege **35**, 482 L.

Bigelow, S. L., Durchgang eines direkten Stromes durch eine elektrolytische Zelle **36**, 417 L.

Bijl, H. C., Die Natur der Kadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten **36**, 125 L.

Bilecki, Alois, Über Atomgewichtszahlen **35**, 106 L.

Billitzer, Jean, Elektrochemische Studien am Acetylen **35**, 117 L.

— Über die saure Natur des Acetylens **35**, 223 L.

— Elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber und einigen neuen kolloidalen Metallen **35**, 226 L.

— Fähigkeit des Kohlenstoffs, Ionen zu bilden **35**, 362 L.

— Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential **35**, 475 L.

Biltz, Heinrich, Zur Kenntnis des Periodensystems der Elemente **34**, 238 L.

— Berichtigung zu der Tabelle über d. Periodensystem d. Elemente **36**, 414 L.

— Wilhelm, Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze in Wasser **34**, 384 L.

— Über kolloid. Hydroxyde **36**, 416 L.

Bindschedler, E., s. Blanc, M. Le.

— Elektroanalyse des Quecksilbers **35**, 231 L.

Bischoff, Felix, Beiträge zur Analyse des Eisens **36**. 271 L.

Blake, J. C. und F. C., Über den Verlauf der Hydratation der Metaphosphorsäure **34**, 134 L.

— s. Gooch, F. A.

Blanc, M. Le u. Bindschedler, E., Über die Bildung schwer löslicher Niederschläge bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden **35**, 111 L.

— und Brode, J., Die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali **36**, 121 L.

— — Über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron. Eine Entgegnung an Herrn Lorenz **36**, 443 L.

Blanchard, Arthur A., Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits **36**, 123 L.

Blix, Martin, s. Stock, Afred.

Blount, Bertram, Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl durch direkte Verbrennung **34**, 246 L.

Bodenstein, Max, Katalyse und Katalysatoren **36**, 260 L.

Bodländer, G., Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure **34**, 127 L.

— Beitrag zur Theorie einiger technischer Reduktions- und Oxydationsprozesse **36**, 256 L.

— s. Abegg, R.

— und Fittig, R., Das Verhalten v. Molekularverbindungen bei der Auflösung. II. **34**, 129 L.

— und Sackur, O., Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. Erwiderung an Herrn O. Kühling **35**, 110 L.

Bodraux, F., Über eine Darstellung von gasförmigem Phosphorwasserstoff **35**, 222 L.

— Einige Vorlesungsversuche **35**, 233 L.

Böcker, Th., s. Stephani, O.

Böhm, C. R., Cerium oxalicum medicinale als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Ceritelemente **35**, 121 L.

— Cerium oxalicum medicinale **35**, 122 L.

— Die modifizierte Chromsäuretrennungsmethode in ihrer Anwendung auf die Ceritelemente **36**, 428 L.

Bolton, Werner von, Über direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff **34**, 387 L.

Bon, Gustav le, Dissoziierende Wirkung der verschiedenen Gebiete des Spektrums auf Stoffe **35**, 359 L.

Bongardt, L., Neue Halter für Reagenzgläser, Kochkolben, Glühtiegel u. s. w. **35**, 483 L.

Borchers, Wilhelm u. Stockem, Verfahren zur Gewinnung metallischen Calciums **36**, 264 L.

— Die elektrolytische Abscheidung reinen Strontiums **36**, 264 L.

Bornemann, K., Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds **34**, 1.

Bose, Chunder Jagadis, Spannungstheorie der photographischen Wirkung **35**, 218 L.

— Emil, Das Faradaysche Gesetz und sein Gültigkeitsbereich **34**, 127 L.

Böttcher, O., s. Kellner, O.

Boudouard, O., Über die Aluminiummagnesiumlegierungen **34**, 139 L. 243 L.

— Über die Legierungen des Kadmiums und Magnesiums **35**, 226 L.

— Über die Kupfer-Magnesiumlegierungen **36**, 265 L.

Boulouch, R., Über die unterhalb 100° entstehenden Gemische von Schwefel und Phosphor **35**, 361 L.

Bouzat, Ersatz der starken Basen durch ammoniakalisches Cuprihydrat **35**, 226 L.

— Über die Konstitution der Cupriammoniumverbindungen **35**, 226 L.

— Kupferoxydammoniak **35**, 226 L.

— Wasserfreie ammoniakalische Cuprichloride. Cuproammoniakradikale **35**, 365 L.

— Wasserfreie Cupro-Ammoniaksulfate **36**, 265 L.

Bradlay, W. P. u. Browne, A. W., Ein auf ein tausendstel Grad genauer Thermostat **35**, 127 L.

Brakes, James, Die volumetrische Bestimmung von Molybdän im Molybdänstahl **35**, 232 L.

Brame, J. S. S. u. Lewes, Vivian B., Die Erzeugung gemischter Carbide von Mangan u. Calcium **35**, 229 L.

Bran, F., Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platin und Platiniridiumanoden bei der Salzsäureelektrolyse **35**, 121 L.

Brand, A., Über die elektromotorische Kraft des Ozons **36**, 122 L.
Brauner, Bohuslav, Revision des Atomgewichtes des Ceriums. (Zweiter Teil.) **34**, 207.
— Über die Stellung der seltenen Elemente im periodischen System Mendelejeffs **35**, 106 L.
— und Batek, Alexander, Revision des Atomgewichts des Ceriums. Erster Teil. Mitgeteilt von B. Brauner **34**, 103.
Bredig, G., Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn J. Walker über Sauerstoffbasen **34**, 131 L.
— Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung **36**, 416 L.
— Über Konstitutionsbestimmungen durch qualitative Überführungsversuche. (Antwort an Herrn R. Kremann) **34**, 202.
Bremer, G. J. W., Die Dichte und die Wärmeausdehnung von Lösungen von Magnesiumchlorid **34**, 137 L; 388 L.
Briggs, S. H., Eine Reihe v. Doppelchromaten **36**, 440 L.
Brinkworth, James Hancock und Martin, Geoffrey, Über den wärmelosen Zustand der Materie. Eine Ausdehnung der kinetischen Theorie **35**, 107 L.
Brinell, J. A. und Wahlberg, Axel, Der Einfluſs der chemischen Zusammensetzung auf die Festigkeit des Eisens **36**, 426 L.
Brisac, M., s. Porcher, Ch.
Brochet, A. und Barillet, C. L., Bipolare Elektroden mit unlöslicher oder löslicher Anode **36**, 432 L.
— Vermeintliche elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorats **36**, 434 L.
Brode, J., Die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht u. den Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Anwendung auf die Fabrikation d. Schwefelsäureanhydrids **36**. 256 L.
Brode, J., s. Blanc, M. le.
Brooks, H. T., s. Rutherford, E.
Browne, A. W., Synthetische Analyse in ternären Systemen **36**, 120 L.
Browning, K. C., Bemerkung über den vierwertigen Sauerstoff **34**, 130 L.
Brunck, O., Die elektrolytische Bestimmung des Wismuts **35**, 231 L.
Bruner, L., Über den Mechanismus der katalytischen Jodwirkung bei der Bromsubstitution **35**, 112 L.
— s. Tolloczko, St.
Bruni, Giuseppe, Über die Unterscheidung zwischen Polymorphismus und chemischer Isomerie **35**, 213 L.
— Neue Untersuchungen über feste Lösungen **36**, 255 L.
— und Padoa, M., Über die Bildung von Mischkrystallen durch Sublimation **35**, 355 L.
Burfield, W. R. nnd Lowry, T. Martin, Einfluſs der Temperatur auf das Leitvermögen elektrolytischer Lösungen **36**, 258 L.
Burkard, Emil und Travers, Morris W., Die Einwirkung von Acetylen auf die Acetate des Quecksilbers **36**, 126 L.
Burrows, G. H., Versuche über die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat **36**, 261 L.
Burstyn, Walter, Regulierventil für flüssige Kohlensäure **34**, 247 L.
— Druckregulator für die Vakuumdestillation im Laboratorium **34**, 247 L.
Byers, H. G., Eine schnelle Methode zur Darstellung von krystallisiertem Ammoniumpentasulfid **36**, 424 L.
Byrom, T. H., Die lösende Wirkung von Phosphorsäure **34**, 386 L.

C.

Cailletet, L., Bemerkung zur Veröffentlichung von Claude über die Verflüssigung der Luft **35**, 370 L.

Callic, J. Norman, Notiz über den Einfluſs des Quecksilberdampfes auf das Heliumspektrum **36**, 260 L.
Cameron, Franz K. und Seidell, Atherton, Löslichkeit von Gips in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte **34**, 137 L.
— Die Löslichkeit von Calciumkarbonat in wässerigen Lösungen von gewissen Elektrolyten beim Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft **35**, 119 L.
Campbell, William, Struktur der Metalle und binären Legierungen **35**, 356 L. 474 L.; **36**, 119 L.
— u. Mathews, John A., Die Legierungen des Aluminiums **35**, 121 L.
Cantor, Mathias, Über die Grundlagen der Lösungstheorie **36**, 415 L.
Carpenter, Frank B., Analyse von rohem Schwefel **35**, 230 L.
Carpenter, H. C. H., Über die Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure **34**, 131 L.
— und Lindner, Ernest, Prüfung d. Methoden, welche zur Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes der aus d. Bleikammern bei d. Schwefelsäurefabrikation entweichenden Gase dienen, sowie einige aus d. Studium der gegenseitigen Einwirkung von salpetriger und schwefliger Säure u. ihrer Salze sich ergebenden Folgerungen **36**, 435 L.
Carrara, G. und Levi, M. G., Über die Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Einfluſs der Überschmelzung und des Dichtemaximums **36**, 120 L.
Carrol, Charles G., s. Jones, Harry C.
Carson, C. M., s. Lang, W. R.
Cartaud, G., Über die zellige Struktur bei den amorphen Körpern **36**, 432 L.
Cartaud, G., s. Osmond, F.
Carveth, H. R., Studien über Dampfzusammensetzung **35**, 356 L.
Carveth, H. R., Zusammensetzung von Dämpfen (Schluſs) **36**, 120 L.
Cassal, Charles E. und Gerraus, Henry, Farbereaktion mit Borsäure **36**, 439 L.
— Kolorimetrische Bestimmung der Borsäure **36**, 443 L.
Catford, J. P., s. Cowley, R. C.
Caubet, F., Die Verflüssigung von Gasgemischen **34**, 384 L.
Cedivoda, Franz, s. Zulkowski, K.
Centnerszwer, M., s. Walden, P.
Cervis, Horace, Schwer lösliche Legierungen **36**, 426 L.
Cézar, Jos., Zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des Ammoniakphosphormolybdats **35**, 482 L.
Chabrié, C., Beitrag zur Kenntnis der Cäsiumverbindungen **35**, 225 L.
Chapman, D. L. und Lidbury, F. Austin, Die Zersetzung von Wasserdampf durch den elektrischen Funken **36**, 260 L.
Charabot, Eug. und Rocherolles, J., Gleichzeitige Destillation zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten **35**, 357 L.
Charitschkoff, K. W., Über die fraktionierte Verbrennung v. Wasserstoff, Kohlenoxyd und Isopentan **35**, 369 L.
— Über die fraktionierte Verbrennung von Methan und Wasserstoff nach der Methode von Cl. Winkler **36**, 427 L.
Charpy, Georges und Grenet, Louis, Untersuchung der Umwandlungen der Stahle nach der dilatometrischen Methode **34**, 389 L.
— — Über die Ausdehnung des Stahls bei höheren Temperaturen **34**, 214 L.
Chlopin, G. W., Ein neues Reagens auf Ozon **35**, 230 L.
Christ, Gust. & Comp., Neueres über Laboratoriumsvakuum-Trockenapparate **35**, 232 L.

Christiansen, C., Unipolare elektrische Ströme in Elektrolyten **35**, 359 L.
Chrysty, S. B., Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen (Schlufs) **34**, 127 L.
Ciamician, G. und Silber, P., Chemische Wirkungen des Lichtes. IV. Mitteilung **36**, 121 L.
Clarke, F. W., Die Entwickelung der Chemie **34**, 383 L.
— Neunter jährlicher Bericht der Atomgewichtskommission. Im Jahre 1901 veröffentlichte Bestimmungen **35**, 106 L.
— Die Berechnung der Atomgewichte **35**, 106 L.
— Eine thermochemische Konstante **36**, 120 L.
— Seubert, K. und Thorpe, T. E., Bericht der internationalen Atomgewichtskommission **36**, 431 L.
— Neues Gesetz der Thermochemie **36**, 432 L.
Clarke, Mary E., s. Kastle, J. H
Clarky, Georges und Grenet, Louis, Über das chemische Gleichgewicht des Systems Eisen-Kohlenstoff **34**, 135 L.
Claude, Georges, Verflüssigung der Luft durch Entspannung mit verwertbarer äufserer Arbeitsleistung **35**, 369 L.
Clayton, E. G., Über Phosphorsesquioxyd und sein Verhalten bei Mitscherlichs Probe **35**, 222 L.
Clowes, F., Die durch Eintauchen von Blei in destilliertes Wasser hervorgebrachte chemische Veränderung **34**, 243 L.
— Über die Einwirkung von destilliertem Wasser auf Blei **36**, 266 L.
Cochius, F., Neue Absorptions- und Waschapparate **36**, 128 L.
Coehn, Alfred, Ein Beitrag zur Oxoniumtheorie **35**, 361 L.
— Über elektrolytische Darstellung neuer Legierungen **35**, 476 L.
Coehn, A. u. Osaka, Y., Studien über die Bildung von Metalloxyden. (II. Überanodische Oxydation von Metallen und elektrolytische Sauerstoffentwickelung) **34**, 86.
— E., Über Normalelemente **35**, 475 L.
Colson, Albert, Über die Konstante der Verdünnung der Salzlösungen **34**, 126 L.
— Verdünnungswärme von Natriumsulfat **35**, 224 L.
Commanducci, Ezio, Modifikationen am Apparate zur Bestimmung der Nitrate und Nitrite **36**, 431 L.
Coninck, Oechsner de, Neuer Beitrag zum Studium des Urano- und Uranisulfats **34**, 390 L.
— Einige Beobachtungen über Uranoxyd **36**, 426 L.
— Über einige Uransalze **36**, 426 L.
— Über die Stellung des Urans im periodischen System **36**, 440 L.
— Einwirkung einiger Salze auf Platinchlorid **36**, 439 L.
Conroy, James T., Katalyse und ihre Anwendung **34**, 385 L.
Cooke, H. L., s. Barnes, H. T.
Coppalle, A., Über die Bestimmung des Zinks durch Schwefelnatrium und den Einflufs des Eisens auf die Richtigkeit der Analysenergebnisse **34**, 891 L.
Coppet, de L. C., Über das Heptahydrat des Natriumsulfats **34**, 136 L.
— u. Müller, W., Über die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums und über die elektrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Brom- und Jodbaryum und von Chlor-, Brom- und Jodcalcium **35**, 225 L.
Cordier, V. v., Über eine eigentümliche Reaktion bei Stahl und Eisen **35**, 122 L.
Cormimboeuf, H., Die Bestimmung des Vanadins **35**, 368 L.
Cottrell, F. G., s. Hoff, J. H. van't.

Cottrell, F. G., Der Reststrom bei der galvanischen Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem **36**, 417 L.

Cowley, R. C. und Catford, J. P., Die titrimetrische Bestimmung von Bleisalzen **35**, 483 L.

Crookes, William, Radioaktivität und die Elektronentheorie **34**, 385 L.

Crompton, H., Die spezifische Wärme von Gasen **36**, 414 L.

— Die spezifische Wärme von Flüssigkeiten **36**, 415 L.

Crotogino, F., s. Nissenson, H.

Cullum, Myrtis Louise, s. Hinds, J. J. D.

Cuntze, A., s. Fischer, Th.

Curie, P. u. S., Über die radioaktiven Körper **34**, 128 L.

— Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika untsr dem Einfluſs der Radiumstrahlen und der Röntgenstrahlen **34**, 239 L.

— R. und Danne, J., Über das Verschwinden der durch Einwirkung von Radium auf feste Körper erregten Radioaktivität **36**, 434 L.

— (Frau), Über das Atomgewicht des Radiums **35**, 364 L.

Cushman, Allerton S., Über einige komplexe Thalliumverbindungen und die Konstitution von Doppelsalzen **34**, 138 L.

Czerkis, Neuer Kühlapparat zur Darstellung der Sulfomonopersäure (Carosches Reagens) **35**, 128 L.

D.

Daeschner, C., Ein Heizschrank für Scheidetrichter **36**, 445 L.

Dahmer, G., s. Küster, F. W.

Dakin, H. D., Notiz über die Anwendung von Persulfaten in der Analyse **35**, 230 L.

— Titrimetrische Bestimmung der Doppelphosphate von Ammonium mit Kadmium, Kobalt, Mangan und Zink **35**, 368 L.

Dales, Benton, s. Dennis, L. M.

Dammer, Dr. O., Handbuch der anorganischen Chemie **35**, 377 B.

Daniel, K. und Seberle, H., Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot **34**, 393.

Danneel, H., Jahrbuch der Elektrochemie **34**, 252 B.

— Von der elektrochemischen Metallindustrie Deutschlands **34**, 388 L.

— Spezielle Elektrochemie (Handbuch der Elektrochemie). I. Teil. Elemente und anorganische Verbindungen **36**, 135 B.

Danziger, J. L., Eine neue qualitative Kobaltprobe **35**, 232 L.

Darling, Chas. R., Eine einfache Methode zur Aufbewahrung von fester Kohlensäure für Vorlesungszwecke **35**, 223 L.

Dauvé, Darstellung von titrierten Schwefelsäurelösungen mittels Elektrolyse **35**, 481 L.

— Über die Erkennung des Endes einer elektrolytischen Analyse in einigen besonderen Fällen **36**, 269 L.

— Über eine bequeme Vorrichtung zum Waschen bei der Elektroanalyse, ohne den Strom zu unterbrechen **36**, 272 L.

David, Ludw., Ratgeber für Anfänger im Photographieren und für Fortgeschrittene **35**, 384 B.

Davidson, J., s. Rosenheim, A.

Davis, Charles B., Ein neues Alkalimeter **35**, 232 L.

Dawson, H. M., Über die Molekularkomplexität von Essigsäure in Chloroformlösung **35**, 109 L.

— Die Lösungseigenschaften von Flüssigkeitsgemischen in Beziehung zu dem chemischen Charakter und den Lösungseigenschaften ihrer Komponenten **35**, 356 L.

Dawson, H. M. u. Gawler, R., Über die Existenz von Polyjodiden in Nitrobenzollösung **35**, 113 L.
— u. Grant, F. E., Eine Bestimmungsmethode des Verteilungsverhältnisses einer Base zwischen zwei Säuren **35**, 109 L.
Deham, Henry H., Ein automatischer Gasentwickler **36**, 431 L.
Deiglmayr, Ivo, Verfahren zur selbsttätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwickelung bei Verbrennungen **35**, 370 L.
Démichel, Über das Natrometer **35**, 234 L.
Denison, R. B., s. Steele, B. D.
Dennert, E., Das chemische Praktikum **36**, 447 B.
Dennis, L. M. und Dales, Benton, Mitteilungen über die Chemie der seltenen Erden der Ytteriumgruppe. I. **35**, 122 L.
Dennstedt, H., Vereinfachte Elementaranalyse **36**, 268 L.
Denso, P., Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platiniridiumanoden bei der Alkalichloridelektrolyse **34**, 247 L.
Dewar, Fester Wasserstoff (Schlufs) **34**, 129 L.
— James, Die spezifischen Volume von Sauerstoff- und Stickstoffdampf bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs **34**, 240 L.
— Ausdehnungskoeffizienten des Eisens, krystallwasserhaltiger Salze, der festen Kohlensäure und anderer Substanzen bei niedrigen Temperaturen **35**, 213 L.
Dibdin, W. J. u. Grimwood, R. G., Nachweis und Bestimmung minimaler Mengen von Schwefelwasserstoff in Steinkohlengas **35**, 368 L.
Dickie, Albert Ernest, Über die Manganferrocyanide **36**, 267 L.
Dieterich, A., s. Wöhler, L.
Diethelm, B., Modifikation des Reyschen Bürettenschimmers **35**, 233 L.
Dilthey, W., s. Moissan, H.
Ditte, Alfred, Über die Krystallisation von Eisenoxyd **34**, 244 L.
— Über die Krystallisation des Chromsesquioxyds **34**, 245 L.
Dittrich, M., Über Manganbestimmung in Gesteinen **36**, 430 L.
— und Hassel, C., Über quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung **36**, 270 L, 442 L.
Ditz, Hugo, Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Chlorkalks **35**, 363 L.
Divers, E. und Ogawa, M., Darstellung von Sulfamid aus Ammoniumamidosulfit **35**, 114 L.
Doby, G., Über die Einwirkung von Calcium auf alkoholisches Ammoniak **35**, 93.
Döring, Theodor, Das chemische Verhalten des auf aluminothermisch. Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure **35**, 480 L.
Doht, Walther, s. Stock, Alfred.
Donnan, F. G. u. Bassett jun., H., Die Farbenveränderungen der Chloride des Kobalts und einiger anderen Metalle vom Standpunkt der Elektroaffinitätstheorie **35**, 228 L.
— s. Baly, E. C. C.
Dougherty, George T., Beiträge zur Eisenanalyse **35**, 369 L.
Dowzard, Edwin, Apparat zur Bestimmung geringer Mengen Arsen **35**, 233 L.
— Dreiteiliger Apparat zum Trocknen und Reinigen von Gasen **35**, 484 L.
Drossbach, G. P., Über ultraviolette Absorptionsspektren **34**, 128 L.; **35**, 111 L.
— Beitrag zur Chemie der Monazitbestandteile **36**, 267 L.
Drude, P., Entgegnung gegen Dr. Urbasch **35**, 216 L.
Dschawachow, A., Über die borsauren Salze des Hydrazins **35**, 116 L.

Dubois, Über die Verbindungen der Tonerde mit Chromsesquioxyd **35**, 121 L.

Dubois, Réné, Über die verschiedenen Darstellungsweisen des Kupferchlorürs zur Bestimmung von Kohlenoxyd **35**, 230 L.

Ducatte, Fernand, Darstellung und Eigenschaften der Bleiwismutsulfochloride, -bromide und -jodide **35**, 117 L.

— Darstellung und Eigenschaften der Chlor-, Brom- und Jodsulfowismutite des Kupfers **35**, 226 L.

Dudderidge, F. R. und Hill, J. S., Titrimetrische Bestimmung von Natriumphosphat und Natriumarseniat **35**, 482 L.

Dudley, Wm. L., Die Einwirkung von geschmolzenem Natriumdioxyd auf Metalle **35**, 363 L.

Dufau, Em., Manganaluminat Al_2O_4Mn **36**, 426 L.

Dufet, H., Krystallformen vom Neodym-, Praseodym- und Samariumsulfat **34**, 139 L.

Dufour, Henri, Unsichtbare Fluoreszenz **35**, 217 L.

Dujardin, Arthur, Neue Laboratoriumsapparate **36**, 271 L.

Dupré, A., Explosion von Kaliumchlorat durch Hitze **34**, 240 L.

— Bestimmung des Perchlorats im Salpeter **35**, 229 L.

— und Bialas, J., Zur Bestimmung der Löslichkeit von Magnesia und Zinkoxyd in Wasser auf Grund der elektrischen Leitvermögen **36**, 439 L.

— und Korn, W., Zur Bestimmung von Natriumthiosulfat, Natriumsulfit und Schwefelnatrium **34**, 391 L.

— und Kupffer, A. von, Über die Haltbarkeit von Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat als Titersubstanzen **35**, 124 L.

— und Müller, E., Über die Verwendung von oxalsauren Salzen als Titersubstanzen für Permanganatlösungen **36**, 430 L.

Durand, E., Zur Stickstoffbestimmung **34**, 141 L.

Dwelshauvers-Dery, F. V., Physikalische Reinheit der Flüssigkeiten **35**, 355 L.

Dyson, G. und Harden, A., Die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor unter dem Einflufs des Lichtes **36**, 419 L.

E.

Ebaugh, W. Clarence, Das Atomgewicht des Arsens **35**, 222 L.

Ebler, E., s. Knoevenagel, E.

Eder, J. M., System der Sensitometrie photographischer Platten. III. Abhandlung **34**, 239 L.

— Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1902 **35**, 384 B.

— Verhalten verschiedener Photometerpapiere gegen das Spektrum beim direkten photographischen Schwärzungsprozesse **36**, 121 L.

— Die Praxis der Photographie mit Gelatine-Emulsionen und die Photographie mit Chlorsilbergelatine **36**, 133 B.

— Über Doppelsalze des Jod- und Bromkadmiums **36**, 412.

Edward, John, Über eine Bestimmungsmethode kleiner Mengen von Karbonaten **34**, 142 L.

Egidi, U., s. Montemartini, C.

Egli, Karl, Über die Unfälle beim chemischen Arbeiten. I. Hälfte **35**, 210 L.

Eidmann, W., s. Moeser, L.

Eigelberner, H. B., Dreibasisches Natriumphosphat **36**, 423 L.

Elbs, K., Verfahren zur elektrochemischen Darstellung des Ammoniumplumbichlorids **35**, 365 L.

— und Forssell, J., Über das Verhalten des Bleis als Anode in

Natriumhydroxydlösungen und die Elektrolyse bleioxydhaltiger Natriumhydroxydlösungen **36**, 265 L.

Elster, J. und Geitel, H., Untersuchungen über die durch die atmosphärische Luft induzierte Radioaktivität **34**. 239 L.

Emerson, R. W. und Mac Ivor, Über die gravimetrische Bestimmung des Tellurs **36**, 442 L.

Emich, F., Notizen über Lackmusseide **34**, 390 L.

Emmerling, O., Über Ammoniakbestimmung in Wässern **35**, 231 L.

Endemann, H. und Paisley, John W., Über Manganborat **36**, 440 L.

Enginitis, B., Veränderungen der Funkenspektren **35**, 111 L.

Englisch, E. und Schaum, K., Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie **36**, 135 B.

Ephraim, Fritz, Über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Vanadinsäure **35**, 66.

— Versuche zur Darstellung chlorhaltiger Doppelverbindungen des Vanadinpentoxyds **35**, 71.

— Notiz über die Konstitution der Vanadindoppelfluoride **35**, 80.

Erdmann, H., Über das Verhalten des Chlormagnesiums im Flufswasser **35**, 120 L.

— Der neunte Bericht der amerikanischen Kommission für Atomgewichte **35**, 211 L.

Eschbaum, Friedrich, Neuere Erfahrungen über Tropfengewichte **34**, 238 L.

Euler, Hans, Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit **35**, 112 L.

Evans, P. N., Doppelsalze in Lösung **35**, 216 L.

Eversheim, P., Bestimmung der Leitfähigkeit u. Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt **35**, 215 L.

Ewing, J. A und Rosenhain, W., Über die krystallinische Struktur der Metalle, II. Das Ausglühen **35** 107 L.

Exner, Franz F., s. Smith, Edgar F.

F.

Fagés, J., Über die Einwirkung von Sulfite auf die Nitroprussiate (Reaktion von Bödeker) **35**, 224 L.

— Die Verwendung des Nitroprussidnatriums zum Nachweis von Zinnoxydulsalzen **36**, 428 L.

Farmer, R. C., s. Frankland, P. F.

Farnsteiner, K., Ein Beitrag zur Kenntnis der Borsäure **34**, 142 L.

Farup, P., Über ein neues Silbervoltameter **35**, 484 L.

Fawsitt, Ch. A., Wasserstoffperoxyd, seine Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen **34**, 240 L.

Fay, H. und Ashley, H. E., Die Legierungen von Antimon und Tellur **34**, 241 L.

— und Gillson, C. B., Die Legierungen von Blei und Tellur **34**, 241 L.

Federlin, Wilhelm, Die Reaktion zwischen Kaliumsulfat, Jodwasserstoff und phosphoriger Säure. Ein Modell für Übertragungskatalyse **36**, 121 L.

Feige, C., s. Weinland, R. F.

Feld, W., Über das Verhalten von Chlormagnesium im Dampfkessel **36**, 265 L.

Ferchland, P., Grundrifs der reinen und angewandten Elektrochemie **36**, 449 B.

Féry, Ch., Wärme- u. Lichtstrahlung einiger Oxyde **36**, 419 L.

Finck, A., s. Rupp, E.

Findlay, A., Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten und Gleichge-

wichtskonstanten chemischer Reaktionen und über eine Formel für die latenten Verdampfungswärmen **35**, 211 L.

Findley, A., Nachtrag zu meiner Abhandlung: Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten **36**, 257 L.

Fischer, Bernhard, Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1901 bis 31. März 1902 **36**, 135 B.

Fischer, Emil, Synthesen in der Purin- und Zuckergruppe **36**, 136 B.

— und Harries, Carl, Über Vakuumdestillation **35**, 234 L.

Fischer, Franz, Verhalten von Bleianoden in Phosphorsäure **35**, 227 L.

Fischer, G., s. Ruff, Otto.

Fischer, K. F. u. Alt, H., Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des Stickstoffs bei niederen Drucken **36**, 421 L.

Fischer, Th. und Benzian, R., Über Thalliumdoppelcyanide **34**, 138 L.

— und Cuntze, A., Kadmium-, Zink- und Wismutkobalticyanid **36**, 126 L.

— und Wartenberg, H. v., Über Quecksilberoxybromid **36**, 265 L.

Fischer, W. W., Über die indirekte Bestimmung von Alkalien in Wässern **35**, 124 L.

Fittig, R., s. Bodländer, G.

Fitzgerald, Francis J., Die Umwandlung des amorphen Kohlenstoffs in Graphit **36**, 422 L.

Flemming, Walter, Über die Erstarrungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure **35**, 479 L.

Foerster, F., Über künstlichen Graphit und über Platiniridium als Anodenmaterialien **34**, 247 L.

— und Friessner, A., Zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung **35**, 221 L.

Foerster, F., und Gyr, K., Über die Einwirkung von Jod auf Alkalien **36**, 420 L.

— und Müller, Erich, Über die bei der elektrolytischen Darstellung von Alkalihypochloriten und -chloraten erreichbaren Strom- und Energieausbeuten **34**, 130 L.

— — Zur Theorie der Einwirkung der Halogene auf Alkalien **36**, 420 L.

— — Zur Kenntnis der Elektrolyse, zumal der Alkalichloride an platinierten Elektroden **35**, 360 L.

— — Über das Verhalten der unterchlorigen Säure und ihrer Salze bei der Elektrolyse **35**, 478 L.

Fonzes-Diacon, s. Forcrand, de.

Foote, H. W., Über die Mischkrystalle von Silber- u. Natriumchlorat und ihre Lösungen **35**, 107 L.

Forcrand, de, Bildungswärme des Chlorhydrats **34**, 130 L; **36**, 414 L.

— Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Zinkoxyd **34**, 388 L.

— Über die Zusammensetzung der Gashydrate **35**, 108 L.

— Zusammensetzung des Chlorhydrats **35**, 113 L.

— Über das thermische Äquivalent der Dissoziation und der Verdampfung und über die Erstarrungswärme des Ammoniaks **35**, 116 L.

— Polymerisation und Bildungswärme des Zinkoxyds **35**, 226 L.

— Hydratation des Zinkoxyds **35**, 364 L.

— Über die Eigenschaften und die Konstitution der Zinkperoxyde **35**, 364 L.

— Untersuchungen über das Zinkoxyd **35**, 480 L.

— und Fonzes-Diacon, Über einige physikalische Eigenschaften des Selenwasserstoffs **34**, 133 L.

— — Über die Dampftension des Selenwasserstoffs und die Dissoziation des Selenwasserstoffhydrats **34**, 133 L.

— Vergleich d. Eigenschaften des Selen- und Schwefelwasserstoffs **34**, 133 L.

Forcrand, de, Über einige physikalische Eigenschaften des Tellurwasserstoffs **35**, 221 L.
Forssell, J., s. Elbs, K.
Fortey, E. C., s. Young, S.
Fox, Charles J. J., Über die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in wässerigen Salzlösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen **35**, 478 L.
Frankland, P. F. und Farmer, R. C., Bemerkung über „flüssiges Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel“ **34**, 241 L.
Fraps, G. S., Die Löslichkeit von Baryumsulfat in Ferrichlorid, Aluminiumchlorid u. Magnesiumchlorid **35**, 119 L.
Frazer, J. C. W., s. Morse, H. N.
Frerichs, G., Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs **36**, 270 L.
Freundlich, J., Vereinfachte Probenahme zur Rauchgasanalyse **35**, 231 L.
— Ein neuer Laboratoriumsdampfüberhitzer **36**, 272 L.
Friderich, L., s. Guye, Ph. A.
— s. Mallet, Ed.
Friedberger, O., s. Müller, Erich.
Friedheim, C. und Henderson, W. H., Über Silikovanadinwolframate **36**, 267 L.
— und Hoffmann. M. K., Zur Analyse der niederen Molybdänoxyde und des metallischen Molybdäns **34**, 246 L.
Friedrich, K., Über eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Selens **35**, 482 L.
Friefsner, A., s. Förster, F.
Frühling, Prof. Dr. R., Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen **35**, 375 B.
Fyffe, W. A., s. Walker, J.

G.

Gallenkamp, W., Ein Trockenschrank mit Luftdurchströmung **35**, 127 L.
Ganassini, Domenico, Neue Reaktion zum Nachweis von Schwefelwasserstoff **35**, 230 L.
Gascard, A., Bestimmung des Schmelzpunktes. Abänderung der „klassischen“ Methode **35**, 234 L.
Gaud, Fernand, Über die Zersetzung des Acetylens beim Verbrennen **34**, 135 L.
Gaus, W., s. Abegg, R.
Gautier, Armand, Über die Menge freien Wasserstoffs der Luft und die Dichte des atmosphärischen Stickstoffs **36**, 421 L.
— Vervollkommnungen im Gebrauch der Marshschen Apparate **36**, 270 L.
Gautier, Henri, Darstellung und Eigenschaft des Strontiumhydrürs **34**, 137 L.
— Über die Legierungen des Kadmiums mit Baryum und Calcium **35**, 120 L.
— Über die Bedingungen für Bildung und Beständigkeit der Hydride und Nitride der alkalischen Erden **35**, 225 L.
Gawalowski, A., Chemische Wage für Wägungen bei konstanter Belastung **34**, 144 L.
— Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen **36**, 270 L.
— Platinierte Aluminiumgeräte **36**, 271 L.
— Pipettenbürette **36**, 272 L.
— Heberpipette **36**, 444 L.
Gawler, R., s. Dawson, H. M.
Geer, William C., Thermostaten u. Thermoregulatoren **35**, 127 L.
Geipert, R., s. Haber, F.
Geitel, H., s. Elster, J.
Geoffrey, Martin, Beziehungen zwischen Metallen und Nichtmetallen **36**, 414 L.

Gerhardt, C., Neue Kaliapparate **36**, 444 L.
Gerngrofs, August, s. Roques, Ferdinand.
Gerraus, Henry, s. Cassal, Ch. E.
Getman, Frederik H., s. Jones, Harry C.
Gialdini, C., Miolati, A.
Gies, William J., s. Loeb, Jaques.
Giesel, F., Über radioaktives Blei **34**, 138 L.
— Über Becquerelstrahlen und die radioaktiven Substanzen **35**, 477 L.
— Über den Emanationskörper aus Pechblende und Radium **36**, 439 L.
— Über Radium und radioaktive Stoffe **36**, 264 L.
Gilbert, R. D., s. Gooch, F. A.
Gillson, C. B., s. Fay, Henry.
Gin, G., Bildung von Calciumcarbid **35**, 225 L.
Gintl, Wilhelm Heinrich, Studien über die mafsanalytische Bestimmung des Eisens und eine neue Methode der Reduktion von Eisenoxydverbindungen **35**, 126 L.
Giolitti, F., Über die Perjodate von Blei und Kupfer **36**, 434 L.
Giran, H., Über ein saures Mononatriumorthophosphat **34**, 387 L.
— Über die Acidität der Pyrophosphorsäure **35**, 222 L.
— Überführung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure **36**. 421 L.
— Thermische Studie über die Metaphosphorsäure **36**, 421 L.
Gläfsner, Arthur, Studien zur Zulkowskischen Theorie über Glas und hydraulische Bindemittel **35**, 121 L.
Gladbach, W., Scheibenkühler System Parobek **35**, 483 L.
Glaser, F., Über Indikatoren **34**, 140 L.
— Über elektrolytische Gewinnung von Chlor und Alkali nach dem Solvay-Kellnerschen Quecksilberprozefs **35**, 476 L.
Glaser, F., Über Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom **36**, 1.
— Zur Elektrolyse des Quecksilbers, ein Beitrag zur Löslichkeit des Platins in Cyankalium **36**, 443 L.
Glaser, Leo, Neue Scheideflasche, Ersatz für die Florentiner Flasche **36**, 431 L.
Glinka, K., Über einige Reaktionen der Aluminiumhydrosilikate **35**, 227 L.
Glücksmann, C., Über das Jodeosin als Indikator der titrimetrischen Sättigungsanalyse **35**, 123 L.
— Über das Jodeosin als Indikator der titrimetrischen Sättigungsanalyse **35**, 230 L; 368 L.
Gnehm, R., Zur Analyse des Natriumnitrits **35**, 124 L.
Godlewski, T., Über die osmotischen Drucke einiger Lösungen, berechnet aus den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten **35**, 110 L.
Goebel, J. B., Zahlenbeispiel zur neuern Theorie d. Lösungen **36**, 258 L.
Goeckel, Heinrich, Kühler mit luftdicht verbundener Vorlage **35**, 234 L.
— Die präzise Definition von chemischen Mefsinstrumenten, ein wichtiger Faktor zur Wertsteigerung analytischer Arbeit **35**, 368 L.
— Die Meniskuskorrektionswerte vom Quecksilber und Wasser **36**, 442 L.
— und Wolf, Julius, Abänderung des Wiborghkolbens zur kolorimetrischen Schwefelbestimmung **35**, 484 L.
Goettsch, Henry Max, s. Andrews, Launcelot W.
Goldberg, Emanuel, Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure **35**, 217 L.
Goldmann, R., s. Koppel, J.
Goldschmidt, E., s. Meyer, R. J.
Goldschmidt, F., Die Änderung des Absorptionskoëffizienten von Ammoniak in Wasser durch Harnstoffzusatz **36**, 88.

Gooch, F. A. und Blake, J. C., Bestimmung von Bromsäure durch Einwirkung arseniger Säure **36**, 269 L.
— und Gilbert, R. D., Die Anwendung des Zinks zur Reduktion bei der Bestimmung der Vanadinsäure **35**, 420.
— Die Fällung von Ammoniumvanadat durch Ammoniumchlorid **36**, 128 L.
— und Pulman, O. S., Bestimmung der Molybdänsäure **34**, 141 L.
Gottschalk, V. H., s. Allen, E. T.
Graebe, C., Über die Darstellung von Chlor mittels übermangansaurer Salze **34**, 130 L.
— Über die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromide **35**, 360 L.
Gräfenberg, Leopold, Das Potential des Ozons **35**, 114 L.
— Beiträge zur Kenntnis des Ozons **36**, 355.
Gramont, A. de, Über die durch eine Selbstinduktion in einigen Dissoziationsspektren hervorgerufenen Veränderungen **35**, 217 L.
Grandry, M., s. Koninck, L. L. de.
Granger, A., Über die Schmelzbarkeit der in der Ton- und Glasfabrikation verwandten Silikate und Borate **34**, 136 L.
Grant, F. E., s. Dawson, H. M.
Grauger, Albert, Über den breiigen Zustand, welchen das Aluminium in der Nähe seines Schmelzpunktes annimmt, und über die Anwendung dieser Eigenschaft bei der Zerkleinerung dieses Metalles **35**, 365 L.
Green, Arthur G., Ionenphänomene bei Farbstoffen **35**, 358 L.
Green, W. H., Darstellung von Normalsalzsäure **36**, 442 L.
Grenet, Louis, s. Charpy, Georges.
Gröger, M., Über Aluminiumchromat **36**, 266 L.
Grofs, Th., Elektrolytische und chemische Versuche über Silicium **35**, 362 L.
Grofsmann, Hermann, Über die Einwirkung von Quecksilberbromid auf Alkalirhodanide **36**, 125 L.
— Über einige Rhodanverbindungen des Kadmiums **35**, 364 L.
Grünhut, L., Physikalisch-chemische Untersuchungen an Mineralquellen **35**, 230 L.
Grünwald, T., Die Herstellung der Akkumulatoren **36**, 277 B.
Gruszkiewicz, J., Über eine neue Cyanwasserstoffsynthese auf elektrochemischem Wege **36**, 437 L.
Grüters, M., s. Küster, F. W.
Grützner, B., Titration des Blutlaugensalzes m. Kaliumpermangan. **34**, 142 L.
Guefs, H. A., Notizen über die Bestimmung von Kupfer durch Kaliumpermanganat **35**, 483 L.
Guglielmo, G., Beschreibung eines Signalapparates für Grubengas, Leuchtgas oder entzündliche Dämpfe in der Luft **34**, 143 L.
Guichard, Marcel, Bemerkungen über die Molybdänoxyde **34**, 140 L.
Guillet, Léon, Beitrag zur Untersuchung der Aluminiumeisenlegierungen und der Aluminiummanganlegierungen **34**, 139 L.
— Über die Mikrographie der Nickelstahle **36**, 440 L.
Guinchant, J., Widerstand der Metallsulfide **35**, 221 L.
Guntz, Einwirkung von Wasserstoff auf Strontiumamalgam **35**, 119 L.
— Über einen Apparat zur elektrischen Heizung **35**, 127 L.
— Über eine allgemeine Bildungsweise der Metallnitride **36**, 262 L.
Gutbier, A., Über das Atomgewicht des Tellurs **34**, 241 L.
— Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon. Entgegnung an die Herren K. Daniel und H. Leberle **36**, 303.
— und Rohn, E., Über eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Selens **34**, 448.

Guye, Ph. A. und Friderich, L., Numerische Studien über die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten **35**, 212 L.
— und Mallet, Ed., Kritische Konstanten und Assoziationsgrad der höheren Kohlenwasserstoffe **34**, 135 L.
— Experimentaluntersuchung über die Messung der kritischen Konstanten **34**, 238 L.
— und Perrot, F. Louis, Über die Bildung von Flüssigkeitstropfen und die Gesetze von Tate **36**, 119 L; 255 L,
Gwiggner, A., Extraktionsapparat für auf dem Filter befindliche Niederschläge **35**, 484 L.
Gyr, K., s. Förster, F.
Gyzander, C. R., Volumetrische Bestimmung der Tonerde für technische Zwecke **34**, 142 L.

H.

Haack, P., Neuerung an Wasserstrahlluftpumpen **34**, 247 L.
Haagn, E., Der Bleikammerprozefs im Lichte der physikalisch-chemischen Theorien **35**, 221 L.
— Elektrisch geheizte Öfen mit Platinfolienbewickelung **35**, 371 L.
— Zur Theorie des Bleikammerprozesses **36**, 262 L.
Haas, Herbert, Zur Bestimmung von Kupfer in Kiesen **34**, 142 L.
Haber, F., Über Legierungspotentiale und Deckschichtenbildung. Zugleich ein Nachtrag zu der Mitteilung über Kathodenauflockerung und Zerstäubung **35**, 358 L.
— Eine Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Metalle **35**, 475 L.
— und Geipert, R., Versuche über Aluminiumdarstellung **34**, 138 L.
— und Sack, M., Kathodenauflockerung und Kathodenzerstäubung als Folge der Bildung von Alkalilegierungen des Kathodenmaterials **35**, 110 L.
Habermann, J. u. Oestereicher, A., Über die Mitscherlichsche Phosphorprüfung bei Gegenwart von Alkohol **34**, 141 L.
— Eine neue Konstruktion des chemischen Herdes **34**, 144 L.
— Über einen einfachen Kühler **34**, 144 L.
— Über eine Modifikation des Pepysschen Gasometers **34**, 144 L.
Haeussermann, C., Zur Technologie des Anhydridverfahrens **34**, 132 L.
Haff, Max M., Zur Elektrochemie der Baryumverbindungen **36**, 424 L.
Hagenbach, August, Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel **35**, 215 L.
— Über das Lithiumspektrum **36**, 264 L.
Hall, Alfred Daniel u. Russell.
Hanaman, Franz, Apparat für elektroanalytische Zwecke **35**, 369 L.
Hanfland, Fritz, Elektrisch geheizter Apparat zur gefahrlosen Destillation leicht entzündl. Flüssigkeiten **36**, 430 L.
Hantzsch, A., Über den Zustand von Elektrolyten in wässeriger Lösung **36**, 120 L.
— Die Diazoverbindungen **35**, 382 B.
— Über das Verhalten von Natriumsulfat in wässeriger Lösung **36**, 423 L.
— u. Barth, Ad., Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Salze **34**, 127 L.
Harden, A., s. Dyson, G.
Harries, Carl, s. Fischer, Emil.
— C. D., Über die Bestimmung von citratunlöslicher Phosphorsäure **34**, 246 L.
— Isaac F., siehe Baskerville, Charles.
Hartley, W. N., Eine Untersuchung über die Zusammensetzung von sprödem Platin **34**, 243 L.

Hartley, W. N., Die Absorptionsspektra von Metallnitraten **34**, 385 L; **36**, 419 L.
— Zusammensetzung brüchigen Platins **35**, 227 L.
Hase, R., Über die Messung hoher Temperaturen mit dem Pyrometer Wanner **35**, 371 L.
Hassel, C., s. Dittrich, M.
Hafslinger, R. von, Über die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silikatschmelzen **36**, 263 L.
Haswell, A. E., Die Volumetrie des Eisens mit Natriumthiosulfat und eine Modifikation der Methode **36**, 430 L.
Hauser, O., Über die Wismutalkalithiosulfate **35**, 1.
Hausrater, H., Eine Differenzialmethode zur Bestimmung kleiner Gefrierpunksdepressionen **36**, 256 L.
Hebb, Thos. C., Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungskonstante für Elektrolyte **35**, 213 L.
Hebebrand, A., Ein Beitrag zur Stickstoffbestimmung **34**, 141 L.
— Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Borsäure **34**, 142 L.
— Platinschale mit Zuglöchern und Schornstein **35**, 484 L.
— Röhrchen zur kalorimetrischen Bestimmung der Borsäure **35**, 484 L.
— Über Menge und Bestimmung der Borsäure in Vegetabilien **36**, 430 L.
Hehner, Otto, Die Darstellung von arsenfreiem Zink **35**, 226 L.
— Über die Einwirkung von kochender Salzsäure auf Arsensäure **36**, 123 L.
Heiberg, M. E., Quantitative elektrolytische Thalliumbestimmung als Oxyd durch anodische Ausfällung **35**, 347.
Heil, Albrecht, Beobachtungen über thermoelektrische Ströme und Mitteilungen über ein neues Thermoelement **36**, 433 L.
Heimrod, George W., s. Richards, Theodore W.
Heine, C., Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels Aräometer **36**, 255 L.
Heinz, R., Fabrikation von Baryumoxyd und Baryumsuperoxyd **35**, 119 L.
Helbig, Demetrio, Über ein wahrscheinlich neues Oxyd des Stickstoffs **35**. 361 L.
Hemmelmayr, Franz v., Über die Elektrolyse des Brechweinsteins **35**, 125 L.
Hemptinne Alexandre de, Über die Bildung von Ozon durch elektrische Effluvien **34**, 131 L.
— Über die Synthese von Ammoniak durch die Elektrizität **34**, 386 L.
— Über die Einwirkung von radioaktiven Stoffen auf das Leuchten von Gasen **35**, 217 L.
— Einflufs des Druckes auf die Fortpflanzung der Explosion in den Gasen **36**, 431 L.
Henderson, W. H., s. Friedheim C.
Henning, F., s. Holborn, L.
Henri, Victor, Lois générales de l'action des diastases **35**, 382 B.
— Allgemeine Theorie der Wirkung einiger Fermente **36**, 416 L.
Henz, F., Eine Vervollkommnung des Kippschen Apparates **35**, 128 L.
Herbert, Arthur M., Einflufs der Anwesenheit von Wasserstoff auf die Stärke der Linien des Kohlenstoffspektrums **35**, 362 L.
Herde, Jos., Beitrag zur Theorie des Bunsenbrenners und ein neuer Ölgasbrener **35**, 234 L.
Heraeus, W. C., Schmelzpunktsbestimmung von Mangan **35**, 122 L.
— Elektrisch geheizte Laboratoriumsöfen für hohe Temperaturen **35**, 128 L.
— Über die Ursache der Zerstörung der Platintiegel bei Phosphatanalysen **36**, 126 L.

Herz, W., Notiz über die Löslichkeit von Borsäure in Säuren **34**, 205.
— Zur Praxis von Chromat- u. Manganatanalysen **34**, 392 L.
— s. Abegg R.
— Über Wismutoxychlorid und -bromid **36**, 346.
Herzen, Eduard, Über die Oberflächenspannung von Mischungen zweier norm. Flüssigkeiten **36**, 119 L.
Hjelt, Edv., Über die Lactone **35**, 381 B.
Hill, J. S., s. Dudderidge, F. R.
Hillebrand, W. F., Häufige Irrtümer bei der Bestimmung von Kieselsäure **35**, 125 L.
Hinds, J. J. D. u. Cullum, Myrtis Louise, Photometrische Bestimmung von Eisen **36**, 128 L.
Hinrichsen, F. Willy, Über das Verbindungsgewicht des Calciums **35**, 225 L.
Hinschley, J. W., Über die Trennung fester Körper von verschiedenem spezifischen Gewichte **34**, 140 L.
Hirsch, R., Über Titrieren mit Phenolphtalein in alkoholischer Lösung **36**, 127 L.
Hittorf, W., Bemerkungen über die Bestimmung der Überführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen; das Verhalten der Diaphragmen bei derselben **34**, 127 L.
— Das Verhalten der Diaphragmen während der Elektrolyse wässeriger Lösungen **35**, 357 L.
— Bemerkungen zu dem Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel“ **35**, 475 L.
Hönig, M., Zur Bestimmung des Perchlorats **36**, 442 L.
Höpfner, Ludwig, Berichtigungen zu dem Referat des Herrn Dr. Danneel: „Von der elektrochemischen Metallindustrie Deutschlands“ **35**, 110 L.
Hofer, H., s. Muthmann, W.
Hoff, J. H. van't, Die Bildung des natürlichen Anhydrids und der Einfluſs der Zeit bei chemischen Umsetzungen **34**, 137 L.
— Künstliche Darstellung des Vanthoffits **35**, 109 L.
— Die Phasenlehre **35**, 240 B; **36**, 416 L.
— Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen **36**, 28 L.
— Die künstliche Darstellung von Kaliborit **36**, 257 L.
— u. O'Farelly, A., Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers. **35**, 26.
— — Die Bildung von Loeweït und deren untere Temperaturgrenze bei 43° **35**, 109 L.
— Meyerhoffer, W. und Cotrell, F. G., Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers **35**, 25 L.
— — Die Bildung von Langbeinit u. deren Temperaturgrenze in den Salzlagern bei 37° **35**, 109 L.
— — Temperatur der Hartsalzbildung **36**, 424 L.
Hoffmann, Berthold, s. Stock, A.
Hoffmann, M. K., s. Friedheim, C.
Hofmann, K. A. u. Wölfl, V., Über das radioaktive Blei **34**, 243 L.
— — Über radioaktive Stoffe. I. Über radioaktives Blei **35**, 120 L.
— u. Zerban, F., Über radioaktives Thor **34**, 242 L.
Holborn, L. und Henning, F., Zerstäubung und Rekrystallisation der Platinmetalle **35**, 480 L.
Hollard, A., Über die Existenz elektrolytischer Superoxyde d. Bleis, Nickels und Wismuts **36**, 434 L.
— Anwendung der Theorie der galvanischen Elemente auf die quanti-

tative Trennung der Metalle **36**, 441 L.
Holley, Chlifford D., Flüssigkeitsgemische von konstantem Siedepunkt (Minimumsiedepunkte) **35**, 108 L.
Holleman, A. F. u. Manchot, W., Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studierende an Universitäten u. technischen Hochschulen **35**, 373 B.
Hollins, Cecil, Atomgewichtseinheiten und die Proutsche Hypothese **36**, 119 L.
Hollmann, R., Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle **35**, 213 L.
— Die Doppelsalze von Magnesiumsulfat und Zinksulfat **35**, 226 L.
Holmes, Willis B., siehe Smith, Alexander.
Holsboer, H. B., Die theoretische Lösungswärme $CdSO_4.^8/_3H_2O$ **34**, 388 L.
Holt, s. Moissan, H.
Hommel, Woldemar, siehe Küster, F. W.
Hornsell, Will G., Dielektrizitätskonstanten von Paraffinen **34**, 135 L.
Hosking, R., s. Lyle, Thomas R.
Houllevigue, L., Dünne Metallplatten erhalten durch kathodische Zerstäubung **36**, 259 L.
Howe, Henry M., Ein elektrischer Widerstandstiegelofen aus Magnesia für Laboratoriumszwecke **34**, 247 L.
Hoyermann, H., Darstellung von Blausäure im elektrischen Ofen und Umsetzung von atmosphärischem Stickstoff in Ammoniak **34**, 135 L.
— Über künstliche Diamanten **35**, 223 L.
Hulett, Georg A. u. Allen, Lucius E., Die Löslichkeit des Gipses **35**, 363 L.
Hull, R. D. und Leuker, V., Einwirkung von Tellur und Selen auf Gold und Silbersalze **36**, 262 L.
Humfrey, J. C. W. Einfluſs von Zug auf die Krystallstruktur des Bleis **35**, 480 L.
Hundhausen, Dr. J., Zur Atombewegung **36**, 278 B.
Hutten, R. S., und Petarel, J. E., Elektrochemie hoher Temperaturen **36**, 432 L.
Hyde, Edward G., siehe. Jones, Harry C.

I, J.

Jacobs, Ch. B., Die Fabrikation löslicher Baryumverbindungen aus Baryt mit Hilfe des elektrischen Ofens **34**, 387 L.
Jaeger, F. M., Über die in Leclanchézellen entstehenden Krystalle **36**, 265 L.
— Notiz über die Krystallform von Baryumsilikat **36**, 400.
Jäger, W., Über Normalelemente **35**, 370 L.
Jahn, Hans, Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen **35**, 357 L.
James, J. H. und Nissen, J. M., Technische Analyse von Eisen- und Nickelblöcken **36**, 443 L.
Jaquerod, Ad. s. Travers, Morris W.
Jaubert, F., Über eine neue Darstellungsmethode für Sauerstoff **35**, 128 L.
Jean, F., Zur Bestimmung des Stickstoffs **34**, 141 L.
— Über die Bestimmung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in verdorbener Luft **36**, 265 L.
Jeffers, E. H., s. Thorne, L. T.
Jefferson, Al. Mac M., Aromatische Basen als Fällungsmittel für seltene Erdmetalle **35**, 232 L.
Jewett, F. B., Neue Methode zur Bestimmung der Dampfdichte von Metalldämpfen und eine experimentelle Anwendung auf die Fälle von Natrium und Quecksilber **36**, 255 L.
Intosh, Mc., Anorganische Fermente **35**, 112 L.

Joannis, A., Über die Einwirkung des Borchlorids auf Ammoniakgas **36**. 439 L.
Job, A., Neue Methode zur Messung und Aufzeichnung hoher Temperaturen **34**, 143 L.
— Glukose u. Ceriumkarbonate. Über einen neuen Oxydationsmechanismus **35**, 122 L.
— Wirkung einiger Salze seltener Erden als Oxydationserreger **36**, 440 L.
Jörgensen, L. M., Reines Rhodium **34**, 82.
Johnson, E. M., Büretteneinrichtung **35**, 232 L.
Jones, Harry C., Die Molekulargewichte gewisser Salze in Aceton **34**, 126 L.
— Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Borate des Baryums **35**, 363 L.
— Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Lanthans **35**, 366 L.
— Principles of Inorganic Chemistry **35**, 374 B.
— Das Atomgewicht des Lanthans **36**, 92.
— Barnes, James und Hyde Edward G., Die Gefrierpunkserniedrigung von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd **34**, 130 L.
— und Carrole, C. G., Die Gefrierpunktserniedrigung von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd durch gewisse Salze und Säuren **36**, 261 L.
— und Getman, Frederik H., Die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch konzentrierte Lösungen gewisser Elektrolyte und die Leitfähigkeit solcher Lösungen **35**, 213 L.
— und Lindsay, Charles F., Untersuchung der Leitfähigkeit gewisser Salze in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel **36**, 418 L.
Jong, M. de, Über Stannochlorid **36**, 270 L.
Jordis, Eduard, Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure I. **34**, 455.
— Über komplexe Verbindungen des Antimons und anderer Metalle **35**, 222 L.
— Über Kieselsäure, Alkali- und Erdalkalisilikate. (Nach Versuchen von E. H. Kanter) **35**, 479 L.
— Quecksilberwanne für Vorlesungszwecke **35**, 484 L.
— Ein neuer Dialysator **35**, 484 L.
— und Kanter, E. H., Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure II **35**, 16.
— — Beiträge zur Kenntnis der Silikate I. **35**, 82; II. **35**, 148; III. **35**, 336.
Jorissen, W. P., Anwendung der physikalischen Chemie in der chemischen Technik **35**, 106 L.
Joulie, H., Über ein neues Natriumphosphat **34**, 386 L.
Jouve, Ad., Magnetismus der Siliciumeisenverbindungen **35**, 228 L.
Itzig, Hermann, Über die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Kupferrhodanür **34**, 138 L.
— Über die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat **34**, 245 L.
Junghahn, A., Ein neuer kontrollierbarer Schiefsofen **36**, 431 L.
Jüttner, Ferencz, Kritisches zur physikalisch-chemisch. Untersuchung der Mineralwässer **34**, 245 L.
Iwanoff, W. N., Eine neue Form des Abichschen Mörsers **35**, 233 L.

K.

Kaehler, M. und Martini, Neue Laboratoriumsfilterpresse **34**, 143 L.
Kahlenberg, L., Nitrile als Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen **35**, 107 L.

Kahlenberg, L., Momentane chemische Reaktionen und die Theorie der elektrolytischen Dissoziation **35**, 111 L.
— Physikalische Chemie **36**, 414 L.
— Elektrochemische Theorien **36**, 416 L.
— und Schlundt, Hermann, Löslichkeit elektrolytische Leitfähigkeit und chemische Wirkung in flüssiger Cyanwasserstoffsäure **36**, 418 L.
Kannegiefser. R., Hydrostatische Zeigerwage **36**, 444 L.
Kanter, E. H., s. Jordis, E.
Kanonnikow, J. J., Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und ihre Beziehungen zu deren Zusammensetzung und Bau. Kapitel V, Stickstoffverbindungen **34**, 238 L.
— Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und ihre Beziehungen zu deren Zusammensetzung und Bau **36**, 255 L.
Kaplan, Apparat zum selbsttätigen Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter unter gleichzeitiger Erzeugung eines luftleeren Raumes in der Filtrierflasche **36**, 431 L.
Kasanezky, P., Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Karbonate **35**, 118 L; **35**, 223 L.
— Über Fluormolybdate **35**, 229 L.
Kastle, J. H. und Clarke, M. E., Über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch verschiedene Substanzen bei hohen Temperaturen **34**, 130 L.
— und Reed, J. V., Über die Natur des Merkurijodids in Lösung **34**, 388 L.
Katz, F., Verbesserter Trichter zum Absaugen von Niederschlägen **35**, 128 L.
— J., Apparate zum Extrahieren wässeriger Flüssigkeiten mit Chloroform resp. Äther **36**, 272 L.
Kauffmann, Hugo, Über das Verhalten der Aldehyde u. Ketone gegen Teclaströme **34**, 239 L.
Kaufmann, Paul, s. Müller, Wolf.
Kebler, L. F., Ein rasches Verfahren zur Bestimmung des Wertes von Chromsäure und von löslichen Chromaten **34**, 143 L.
Keim, Adolf Wilh., Über Maltechnik, ein Beitrag zur Beförderung rationeller Malverfahren **36**, 131 B.
Keller, H. F., Gase der Atmosphäre **35**, 220 L; **35**, 360 L.
Kellner, K., Über das Verhalten von Brom gegen Entladungen hochgespannter elektrischer Ströme **35**, 360 L.
— O. und Böttcher, O., Zur Untersuchung der Thomasphosphatmehle **36**, 429 L.
Kenrick, Edgar B., Notiz: Reinschs Arsenprobe **35**, 125 L.
Keppeler, Gustav, Anschauungen über d. Schwefelsäurekontaktprozefs **35**, 479 L.
Keppich, Paul, Die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus Weifsblechabfällen **34**, 242 L.
Ketner, C. H., Gleichgewichte im System: Natriumkarbonat, Äthylalkohol und Wasser **34**, 387 L.
Kieser, A. M., s. Thiel, A.
Kippenberger, C., Misch-, Trenn- und Schüttelmaschine **35**, 484 L.
Kirke-Rose, T., s. Roberts-Austen, W. C.
Kistiakowski, W. A., Bestimmung der Molekulargewichte von Stoffen in flüssigem Zustande **35**, 107 L.
Klein, J., Elemente der forensisch-chemischen Ausmittelung der Gifte **34**, 255 L; **36**, 277 B.
Kleine, A., Kolben zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl **35**, 371 L.
Klien, J., s. Werner, A.
Klimenko, P., s. Melikow, P.
Knecht, Edmund, Titansesquioxyd u. dessen Salze als Reduktionsmittel **36**, 438 L.
Knoevenagel, E. und Ebler, E., Über die Anwendbarkeit der Hydr-

oxylamin- und Hydrazinsalze in der qualitativen Analyse **36**, 268 L.
Knorre, G. v., Über das Magnesiumkarbonat und einige Doppelverbindungen desselben **34**. 260.
— Über die Bestimmung von Kohlenstoff bei Gegenwart von Osmium **35**, 125 L.
— Über die Darstellung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit **36**, 421 L.
— Über die Manganbestimmung durch Persulfat **36**, 443 L.
— u. Schäfer, E., Zur Kenntnis der Kaliumwolframbronze **36**, 267 L.
Koch, H., Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers im Eisen **35**, 126 L.
Kochan, H., Beiträge zur Kenntnis d. anodisch polarisierten lichtempfindlichen Goldelektrode **36**, 433 L.
Köthner, Paul, Notiz über das wahrscheinliche Atomgewicht des Tellurs und über Atomgewichtsrechnungen überhaupt **34**, 403.
— Selbststrahlende Materie, Atome u. Elektronen **36**, 252 L; 417 L.
Kohlrausch, Friedrich, Über die Temperaturkoëffizienten der Ionen im Wasser, insbesondere über ein die einwertigen Elemente umfassendes Gesetz **35**, 216 L.
— Über Wasser in einigen Beziehungen zur Luft **36**, 420 L.
— und Steinwehr, H. v., Weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässeriger Lösung **35**, 215 L.
Kohlschütter, Volkmar, Über die Doppelsalze des Kadmiums und Quecksilbers **34**, 243 L.
Kohr, D. A., s. Noyes, A. A.
Kohrs, Wilhelm, Spritzflasche zum quantitativen Arbeiten **35**, 234 L.
Kolb, A., Eine neue Fällungs- und Trennungsmethode für Thorerde **35**, 369 L.
Kolb, Ch. & Co., Neue Absorptions- und Trockenröhren **36**, 430 L.
Konen, H., Ein Beitrag zur Kenntnis spektroskopischer Methoden **36**, 260 L.
Koninck, L. L. de, Chemische Wage für Wägungen bei konstanter Belastung **35**, 127 L.
— Eine neue Reaktion für Mangan, Nitrate, Chlorate, Bleisuperoxyd u. s. w. Die Zusammensetzung der Perchloride des Bleis und Mangans **35**, 229 L.
— u. Grandry, M., Die Bestimmung des Zinks nach dem Cohnschen Verfahren **35**, 482 L.
— — Einige Versuche betreffend die Bestimmung des Metalles im Zinkstaub **36**, 271 L.
— u. Lebrun, J., Über die Reaktion zwischen Jodkalium u. Quecksilberchlorid und ihre Anwendung in der Analyse **35**, 231 L.
Konowalow, D., Kritisches Gebiet der Lösungen und Opaleszenzerscheinungen **36**, 432 L.
Kopp, Francis T., Eine schnelle Methode zur volumetrischen Bestimmung von Molybdänstahl **34**, 392 L.
Koppel J., Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats **36**, 265 L.
— u. Behrendt, E. C., Verbindungen des vierwertigen Vanadins. (I. Mitteilung: Vanadylsulfate u. Vanadylsulfite) **35**, 154.
— u. Goldmann, R., Verbindungen des vierwertigen Vanadins. II. Mitteilung: Vanadyloxalate, Vanadylrhodanide und Vanadite **36**, 282.
Korn, W., s. Dupré jun.
Kosmann, Das Verhalten von Chlormagnesium im Dampfkessel **36**, 425 L.
Koss, M., s. Meyer, R. J.
Krause, Max, Platinelektroden für die Elektrolyse **35**, 124 L.
Krauss, Ludwig, s. Rupp, Erwin.

Kraus, R., Apparat für fraktionierte Destillation im Vakuum **36**, 430 L.
Kreitling, Die Benutzung v. Schwimmern bei Büretten **34**, 140 L.
Kremann, R., Über Konstitutionsbestimmungen durch qualitative Überführungsversuche. Antwort an Herrn G. Bredig **35**, 48.
— Über den Einfluſs der Natur des Elektrolyten- und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung **36**, 403.
Kryž, Ferdinand, Neue Kühl- und Rührapparate **34**, 247 L.
— Universalmultiextraktor **34**, 247 L.
— Neue Elektrolysestative und Mikrobrenneraufsatz **34**, 392 L.
— Modifikationen an maſsanalytischen Apparaten **36**, 128 L.
Kügelgen, F. von, Die Reaktionsgleichung bei der Calciumcarbidreduktion **36**, 263 L.
Kühling, O., Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. Erwiderung an die Herren O. Sackur und G. Bodländer **34**, 239 L.
— Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure und das Verhalten der letzteren gegen Jodkaliumlösungen **36**, 420 L.
Kühn, A., Praktische Winke zur Beurteilung von Thermometern ohne amtlichen Prüfungsschein für wissenschaftliche und technische Zwecke **34**, 143 L.
Kuenen, J. P. und Robson, W. G., Mischungen mit maximalem u. minimalem Dampfdruck **35**, 214 L.
— Thermale Eigenschaften v. Kohlendioxyd und Äthan **35**, 223 L.
Kunz, J., Leitfähigkeit von Lösungen bei tiefen Temperaturen **36**, 418 L.
Kultascheff, N. V., Über d. Schmelzpunkte von Calciumsilikat ($CaSiO_3$), Natriumsilikat (Na_2SiO_3) und ihren Mischungen **35**, 187.
Kupffer, A. von, s. Dupré jun.
Kurbatoff, W. J., Über den Zusammenhang zwischen latenter Verdampfungswärme und Dampfdichte **35**, 211 L.
— Über die latente Verdampfungswärme des Quecksilbers **36**, 415 L.
Kurnakow, N. u. Shemtschushny, S., Über die Bedingungen der Verwandlung des Glaubersalzes in Thenardit in den Salzseen **35**, 118 L.
Küspert, Franz, Notiz über kolloidales Acetylenkupfer **34**, 453.
— Ein Demonstrationsversuch über kolloidales Silber **36**, 126 L.
— Kolloidales Silber **36**, 425 L.
— Kolloidales Silber und Gold. Nachtrag zur II. Mitteilung **36**, 425 L.
Küster, F. W., Beiträge zur Chemie der Sulfide **36**, 122 L.
— und Abegg, F., Über die titrimetrische Bestimmung des Zinks **36**, 429 L.
— und Dahmer, Georg, Über die Fällung kolloidaler Arsensulfurlösungen **34**, 410.
— u. Grüters, Max, Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung **35**, 454.
— — Zur titrimetrischen Bestimmung des Kaliums als Kaliumwismutthiosulfat **36**, 325.
— und Hommel, Woldemar, Über das elektrochemische Verhalten des Schwefels **35**, 361 L.
— u. Siedler, Ph., Herstellung von Normallösungen nach dem Volumgewichte **36**, 267 L.
— — und Thiel, A., Analyse von Hartblei durch Bestimmung des spezifischen Gewichts **36**, 430 L.
— u. Thiel, A., Eine Trennung von Brom und Rhodan **35**, 41.

L.

Lacombe, H., Über einen Typus der Berylliumverbindungen **35**, 120 L.

Ladenburg, A., Über reines Jod **35**, 113 L.
— Über das Atomgewicht des Jods **35**, 220 L.
— Methoden zur Bestimmung von Ozon **36**, 434 L.
Lamar, W. R., s. Schieffelin, W. J.
Lamb, A. B., Die Umwandlung der Orthoperjodsäure in normale Perjodsäure **34**, 240 L.
Landolt, H., Ostwald, W. und Seubert, K., Dritter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte **34**, 124 L.
— — — Berichtigung, betr. den dritten Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte **34**, 383 L.
— — — Vierter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte **36**, 414 L.
Landsiedl, A., Ein neuer Kaliapparat **34**, 143 L.
— Neue Extraktionsapparate **34**, 392 L.
Lang, W. R., Carson, C. M. und Mackintosh, J. C., Die Trennung von Arsen, Zinn und Antimon **35**, 231 L.
— und Carson, C. M., Löslichkeit der Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns **35**, 482 L.
Lange, A., Über die Explosion einer mit Stickoxydul gefüllten Bombe **35**, 361 L.
— W., Zur Elektrolyse von Kupfersulfat als Grundlage der Acidimetrie **36**, 268 L.
Lasne, Henri, Über das Calciumammoniumphosphat **34**, 243 L.
Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien **35**, 382 B.
Laudes, L., Bürette zur raschen und genauen Ermittelung der schwefligen Säure (Proz. SO_2) im schwefligen Saturationsgase **36**, 272 L.
Law, H. D., Einige Experimente mit der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode **35**, 230 L.
Lebeau, P., Über das Lithiumantimonid und über die Darstellung einiger Lithiumlegierungen **34**, 136 L.
— Über die Wirkung von Lithiumammonium auf Antimon und die Eigenschaften des Lithiumantimonids **34**, 242 L.
— Über die Arsenide der alkalischen Erden **35**, 119 L.
— Über die Verbindungen des Eisens mit Silicium **35**, 122 L.
— Über die Verbindungen des Siliciums mit Kobalt und über ein neues Silicid dieses Metalls **36**, 123 L.
— Über die Gleichgewichte, welche sich zwischen dem Kupfer, Silicium und Mangan bilden, und über das Mangansilicid Si_2Mn **36**, 441 L.
— Über zwei neue Mangansilicide **36**, 440 L.
Leberle, H., s. Daniel, K.
Lebrun, J., s. Koninck, L. L. de.
Ledebur, A., Über einen Gehalt des Eisens an Calcium und Magnesium **35**, 228 L.
Leduc, A., Elektrolyse des Silbernitrats **35**, 365 L.
— Das elektrochemische Äquivalent des Silbers **35**, 365 L.
— Elektrolyse von Salzgemischen **35**, 476 L.
— Über atmosphärischen Wasserstoff **36**, 420 L.
— Über das Verhältnis des Wasserstoffs in der atmosphärischen Luft **36**, 420 L.
— und Sacerdote, P., Über die Bildung flüssiger Tropfen und das Gesetz von Tate **36**, 255 L.
Lee, W. C., s. North, B.
Leffler, Rudolf L., Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl durch direkte Verbrennung **34**, 391 L.
Lehmann, Hans, Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle **35**, 225 L.
— Photographie des ultraroten Eisenspektrums **36**, 419 L.

Lehmann, O., Über flüssige Krystalle **35**, 474 L.
Leidié, E., Über die Iridiumdoppelnitrate **35**, 227 L.
— u. Quennessen, Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf die Metalle der Platingruppe **34**, 389 L.
Leimbach, Robert, Pyknometer **36**, 444 L.
Leiningen-Westerburg, Wilhelm Graf zu, Methode zur quantitativen Bestimmung des Fluors **36**, 269 L.
Lengfeld, Felix, Einige Anwendungen von J. J. Thomsons Werk über den Bau des Atoms auf chemische Erscheinungen **34**, 125 L.
Lenher, Victor, Tellurtetrachlorid **34**, 384 L.
— Einwirkung von Selensäure auf Gold **35**, 115 L.
— Natürliches Vorkommen von Goldtellurid **35**, 121 L.
Leonard, Norman, Sublimierter Schwefel **34**, 131 L.
Lerch, F. von, Oberflächenspannung und Doppelschicht an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel **36**, 120 L.
Lessing, A., s. Nernst, W.
Leuba, Auguste F., Nachweis von Salpetersäure in Gegenwart von Ferro- oder Ferricyankali **35**, 368 L.
— Nachweis von Jod und Brom in Gegenwart von Hyposulfiten **35**, 481 L.
Leuker, Victor, s. Hull, R. D.
Levi, M. G., s. Carrara, G.
Lewes, Vivian B., s. Brame, J. S. S.
Lewis, Ernest A., Die Legierungen von Kupfer und Mangan **35**, 226 L.
— Schmelzpunkt von Chrom **35**, 366 L.
— Mikrostruktur des Zinks **36**, 265 L.
Ley, H., Elektrochemische Konstitutionsbestimmungen an Silbersalzen **36**, 120 L.
Lidbury, Frank Austin, Über das Schmelzen dissoziierender Verbindungen **34**, 126 L.
— s. Chapman, D. L.
Lidoff, A., Über die gewichtsanalytische Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs **35**, 124 L.
Liebenow, C., Über die Dissoziation der Elektrolyte **36**, 432 L.
Linder, Ernest, s. Carpenter, R. Forbes.
Lindlay, W. G., Kolorimetrische Methode zur Bestimmung des Schwefels in Roheisen **34**, 246 L.
Lindsay, Charles F., s. Jones, Harry C.
Linn, A. F., Elektrolytische Abscheidung von Blei aus phosphorsaurer Lösung **35**, 126 L.
— Trennung von Blei und Mangan durch Elektrolyse **36**, 443 L.
Litterscheid, F. M., Mafsanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium **35**, 231 L.
Locke, James, Elektroaffinität als Basis für die Systematisierung anorganischer Verbindungen **34**, 239 L.
— Über einige Thalli-Cäsiumdoppelsulfate **35**, 121 L.
— Das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen. IV. Die Löslichkeit der Doppelsulfate der Formel $M_4^{I}N^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ **35**, 211 L.
— Die Theorie der Elektroaffinität von Abegg und Bodländer **36**, 420 L.
Loeb, Jacques, Ist die Wirkung der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung? **35**, 357 L.
— und Gies, William J., Weitere Untersuchungen über die entgiftenden Ionenwirkungen und die Rolle der Wertigkeit der Kationen bei diesen Vorgängen **36**, 418 L.
Löb, Walther, Über den Einflufs des Kathodenmaterials bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper **36**, 259 L.
Loeben, W. v., Über F. W. Clarkes neue thermochemische Konstante **34**, 174.

Loepper, Alfred, Das Studium der Chemie **34**, 255 B.

Löwenstamm, W., siehe Rosenheim, A.

Lorenz, Richard, Die direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff **35**, 117 L.

— Über die Elektrolyse v. geschmolzenem Ätznatron **36**, 423 L.

— s. Appelberg, A.

Louguinine, W. u. Schukarew, A., Thermische Untersuchungen gewisser Legierungen zwischen Zink und Aluminium und Kupfer und Aluminium nach bestimmten Verhältnissen **34**, 139 L; **36**, 441 L.

Lovett, W. Jesse, Ein leicht hergestellter und zuverlässiger Dephlegmator für Kjeldahldestillationen **35**, 233 L.

Low, A. H., Die Kupferprobe nach der Jodidmethode **36**, 429 L.

Lownds, Louis, Thermomagnetische und verwandte Eigenschaften von krystallinischem Wismut **36**, 436 L.

Lowry, T. Martin, s. Armstrong, Henry E.

— s. Burfield, W. R.

Ludlam, E. B., Eine einfache Form des Landsbergerschen Apparates zur Bestimmung der Siedepunkte von Lösungen **35**, 484 L.

Ludwig, A., Die Schmelzung der Kohle **35**, 117 L.

— Bildungsweisen des Diamanten **35**, 362 L.

Lumière und Seyewetz, Über die saure Reaktion der Alaune und ihren Einfluſs beim Chromalaun auf die Unlöslichmachung der Gelatine **36**, 426 L.

Lumsden, John S., Eine neue Pyrometerform **36**, 444 L.

— Ein neuer Dampfdichteapparat **36**, 445 L.

Lunge, Dr. Georg, Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige **36**, 445 B.

Lüty, Fr. und Niederführ, H. K., Vergleichende Studien über die Rentabilität der Schwefelsäuregewinnung mittels des Anhydridverfahrens und des modernen Bleikammerprozesses **35**, 115 L.

Lumsden, J. S., Das Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und seiner gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen **34**, 238 L.

Lunge, G., Über die Herstellung der Natriumarsenitlösung für die Maſsanalyse **34**, 140 L.

— Zur Analyse des Schwefelkieses und zur Schwefelsäurebestimmung im allgemeinen **34**, 141 L.

— Zur Analyse des Natriumnitrits **34**, 391 L.; **35**, 124 L.

— Zur Theorie und Praxis des Bleikammerprozesses **35**, 115 L.

— Über die Brucinreaktion auf salpetrige und Salpetersäure **35**, 124 L.

— Zur Theorie des Bleikammerprozesses **35**, 221 L.

Luther, R., Über Normalelemente **35**, 359 L.

— Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von E. Müller **35**, 477 L.

— Elektromotorisches Verhalten des Ozons **35**, 478 L.

Lyle, Thomas R. und Hosking, Richard, Die Temperaturkoeffizienten der molekularen Leitfähigkeit und der Zähigkeit von Chlornatriumlösungen **35**, 118 L.

M.

Mac Bain, J. W., Oxydation von Ferrolösungen durch freien Sauerstoff **34**, 244 L.

Mac Cay, L. W., Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure **35**, 362 L.

Mac Ivor, R. W. Emerson, Beziehungen zwischen Jod, Schwefel und Schwefeljodiden **35**, 221 L.
— Antimonpentajodid **36**, 263 L.
— Über Bleisuboxyd **36**, 266 L.
Mac Ivor, s. Emerson, R. W.
Mackenzie, A. Stanley, Teilbarkeit der Atome **35**, 213 L.
Mackintosh, J. C., s. Lang, W. R.
Mai, J., Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung der arsenigen Säure **35**, 368 L.
Mailhe, A., Einwirkung von Cuprihydrat auf wässerige Lösungen von Metallsalzen **34**, 137 L. 389 L.
Makowex, Walter, Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen **36**, 432 L.
Mallet, Ed. und Friderich, L., Numerische Untersuchungen über die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten. Über eine Ausdehnungsformel der Flüssigkeiten **35**, 355 L.
— s. Guye, Ph. A.
— Frederic R., Isometrische wasserfreie Sulfate d. Formel $M''SO_4 \cdot R_2'SO_4$ **36**, 421 L.
Manchot, W., Zur Theorie der Oxydationsprozesse **36**, 434 L.
— Über Peroxydbildung beim Eisen **36**, 440 L.
— s. Holleman, A. F.
— und Wilhelms, O., Peroxydation der Chromoverbindungen **36**, 440 L.
Mamlock, Leonhard, Turbine mit direkter Rührvorrichtung **36**, 272 L.
Mansier, Filtrierpapier als Fehlerquelle in der analytischen Chemie. Festhalten chemischer Substanzen auf dem Papier und der Faser, ungleiche Verteilung auf dem Papier von Lösungen durch Kapillarität **35**, 481 L.
Marc, R., Ein bequemer Apparat zur Bestimmung des Chlors durch Titration **35**, 234 L.
Marc, R., Zur Kenntnis des Terbiums **35**, 365 L.
— Über den Einfluss eines Cergehaltes im didym- und praseodymhaltigen Lanthan **35**, 366 L.
Marckwald, W., Radium **34**, 243 L.
— Über das radioaktive Wismut (Polonium) **35**, 222 L; **36**, 263 L.
— Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende **36**, 422 L.
— Über radioaktive Stoffe 433 L.
Marignac, G. de, Oeuvres complètes. T. II. 1860—1887 **35**, 235 B.
Marsh, J. E. und Stuthers, J. F., Autoreduktion von Quecksilber- und Silbercyanid **36**, 437 L.
— Konstitution von Metallcyaniden **36**, 437 L.
Marshall, Arthur, Die Verhältnisse der Atomgewichte **35**, 355 L.
— Die Bestimmung der Stärke der Schwefelsäure **36**, 435 L.
— Der Einfluss von Verunreinigungen auf die Dichte der Schwefelsäure **36**, 436 L.
— Hugh, Vorschlag, betreffend den Gebrauch modifizierter Gleichheitszeichen in der chemischen Zeichensprache **35**, 210 L.
— Thallisulfate und Doppelsulfate **36**, 266 L.
Martin, G., Ist Argon eine elementare Substanz? **34**, 133 L.
— Die radioaktiven Elemente, betrachtet als Elemente, die bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung erleiden; ihre Beziehungen zu den anderen Elementen **35**, 106 L.
— Mathematischer Ausdruck des Valenzgesetzes **35**, 356 L.
— Bemerkungen zu A. Bach: Einwirkung von H_2O_2 auf Permangansäure **35**, 359 L.
— s. Brinkworth, James Hancock.
Martin, T., Überschwefelsäure **35**, 114 L.

Martini, s. Kaehler, Max.
Massol, G., Lösungswärme von festem und flüssigem Ammoniak von der Temperatur um −75° und latente Schmelzwärme des festen Ammoniaks **34**, 386 L.
Mather, William T., Ein neuer Apparat zur Bestimmung der relativen Ionengeschwindigkeiten, nebst einigen Ergebnissen für Silberionen **34**, 247 L.
Mathews, John Alexander, Über die Konstitution binärer Legierungen **34**, 126 L. 238 L.
— s. Campbell, William.
Mathieu, Joh., Über die Kapillarität der Lösungen **36**, 119 L.
Matignon, Camille, Über das Praseodymchlorid **34**, 244 L.
— Saure und basische Sulfate des Neodyms und Praseodyms **34**, 389 L.
— Chlorierende Eigenschaften des Salzsäure-Sauerstoffgemisches **35**, 219 L.
— Anhydrische Chloride des Samariums, Yttriums und Ytterbiums **35**, 228 L.
— u. Monnet, E., Spezifische Wärme und Atomwärme des Vanadins **34**, 241 L.
Matuschek, J., Über die Darstellung eines wasserlöslichen Berliner Blaus **34**, 135 L.
— Beiträge zur Kenntnis des Ferriferrocyanids **34**, 140 L.
— Herstellung von Nitriten **35**, 116 L.
May, J. und Silberberg, M., Gasanalytische Bestimmungen mit dem V. Meyerschen Dampfdichtebestimmungsapparat **36**, 431 L.
— — Einige Beobachtungen über Kobalt und Nickel **36**, 426 L.
McCrae, J. und Wilson, W. E., Über die Verteilung von Schwefeldioxyd zwischen Wasser und Chloroform. **35**, 11.
Meerburg, P. A., Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte in Systemen dreier Komponenten, wobei zweiflüssige Schichten auftreten können **35**, 214 L.
Meillère, G., Analytische und graphische Faktoren **36**, 427 L.
— Nachweis u. elektrolytische Bestimmung des Bleis. Verschiedene Anwendungen **36**, 429 L.
Melczer, G., Über einige krystallographische Konstanten des Korunds **34**, 389 L.
Melikoff, P., Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Salze **35**, 113 L.
— und Klimenko, P., Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Praseodymdioxyd **34**, 244 L.
Mellor, J. W., Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil V **35**, 219 L.
— Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil VI **35**, 219 L.
— und Anderson, W. R., Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil IV. Der Drapereffekt **34**, 240 L.
— und Russell, E. J., Die Darstellung von reinem Chlor und sein Verhalten gegen Wasserstoff **35**, 219 L.
Mennicke, H., Elektrochemische Entzinnung der Weifsblechabfälle mit Ätznatronlösung **35**, 224 L.
Mentrel, R. C., Untersuchungen über das Baryumammonium **36**, 438 L.
Mentrel, Über Baryumammonium und Baryumamid **36**, 264 L.
Mentzel, C., s. Arnold, C.
Menzies, A. W. C., Über die Empfindlichkeit eines Thermoregulators **34**, 143 L.
Mercator, G., Enzyklopädie der Photographie **36**, 277 B.
Merigold, Benjamin Shores, s. Richards, Theodore William.
Metzger, Floyd J., Vorläufige Notiz über ein neues Verfahren zur Abscheidung des Thoriums **35**, 118 L.
— Eine neue Trennung des Thors vom Cer, Lanthan und Didym und deren

Anwendung auf die Analyse von Monazit **36**, 271 L.
Meufser, A., Metallchlorate. Studien über die Löslichkeit der Salze **35**, 108 L.
Mewes, Rudolf, Leitungswiderstand bezw.-vermögen von Metallen, Legierungen u. gelösten Elektrolyten **35**, 215 L.
Meyers Grofses Konversationslexikon **35**, 372 B; **36**, 274 B.
Meyer, Fr., Verlangsamte Verbindung von Säuren und Basen **36**, 256 L.
Meyer, Julius, Zur Kenntnis der hydrolschwefligen Säure **34**, 43.
— Das Atomgewicht des Selens **35**, 115 L.
— Über die Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls **36**, 425 L.
— Über die Bildung der Dithionsäure **36**, 262 L.
— Das Atomgewicht des Fluors **36**, 313.
Meyer, Richard Jos., Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen **35**, 121 L.
— und Goldschmidt, E., Salze und Doppelsalze d. dreiwertigen Thalliums **36**, 439 L.
— und Koss, M., Ein neues Verfahren zur Abscheidung des Cers aus Gemischen seltener Erden **34**, 246 L.
— — Die Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf die Ceriterden **35**, 366 L.
— — Die Jodometrie des Cerdioxyds und der Didymoxyde **36**, 271 L.
Meyer, Theodor, Zur Theorie und Praxis des Bleikammerprozesses **35**, 115 L.
Meyerhoffer, W., Über tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits **34**, 145.
— Die physikalisch-chemische Beschaffenheit der Heilquellen **36**, 132B, 434 L.
— Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge von Mineralien **36**, 257 L.
Meyerhoffer, W., s. Hoff, J. H. van't.
Michaelis, L., Durch komprimierten Sauerstoff verursachte Explosionen **35**, 360 L.
Miethe, A., Grundzüge der Photographie **35**, 384 B.
Milbauer, J., Neuer Absaugetrichter **35**, 234 L.
Miller, Edmund H., Über die Ferrocyanide des Kadmiums **35**, 120 L.
— und Danziger, J. L., Über die Zusammensetzung der Ferrocyanide des Zinks **36**, 125 L.
Mills, J. E., Molekularattraktion **35**, 356 L.
Minet, A., Über die Natur eines Eisenoxyds in alkoholischer Lösung **36**, 267 L.
Miolati, A. und Gialdini, C., Beitrag zum Studium des Iridiums und seiner Verbindungen **36**, 266 L.
Mittasch, Alwin, Über die chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds **34**, 389 L.
Mittler, Siegfried Toeche, Zur Molekulargewichtsbestimmung nach dem Siedeverfahren **36**, 273 B.
Möller, Franz, Eine zur Untersuchung der Dichte äufserst verdünnter Lösungen geeignete Form des Dilatometers **34**, 247 L.
— Joh., Über die elektrolytische Reduktion aromatischer und fetter Nitrokörper **34**, 239 L; **35**, 110 L.
Mörner, Carl Th., Methode zur quantitativen Bestimmung geringer Arsenmengen **36**, 127 L.
Möser, L. und Eidmann, W., Zur Kenntnis des Borstickstoffs **34**, 243 L.
Moissan, Henry, Über die Darstellung des Tantals im elektrischen Ofen und über seine Eigenschaften **34**, 135 L.
— Darstellung und Eigenschaften des Natriumhydrürs **34**, 136 L.

Moissan, Henry, Darstellung und Eigenschaften des Kaliumhydrürs **34**, 136 L.
— Über das Ammonium **34**, 137 L.
— Einwirkung von Kaliumhydrür auf Äthyljodid und Chlormethyl. Neue Darstellung von Äthan und Methan **34**, 242 L.
— Über einige Eigenschaften des geschmolzenen Kalkes **34**, 242 L.
— Über das Lithiumsilicid **35**, 224 L.
— Untersuchung über das Jodpentafluorid **36**, 261 L.
— Synthese der wasserfreien Alkali- und Erdalkalihydrosulfite **36**, 262 L.
— Über die Entflammungstemperatur und die Verbrennung der drei Kohlenstoffmodifikationen **36**, 422 L.
— Über eine neue Darstellung des Siliciumhydrides Si_2H_6 **36**, 423 L.
— Darstellung und Eigenschaften des Natriumhydrürs **36**, 423 L.
— Darstellung und Eigenschaften des Kaliumhydrürs **36**, 424 L.
— und Dilthey, W., Untersuchungen über das Calciumsilicid **34**, 242 L.
— Über das Calciumsilicid, $CaSi_2$ **34**, 387 L.
— und Holt, Darstellung und Eigenschaften eines Vanadiumsilicids **35**, 362 L.
— — Darstellung und Eigenschaften eines neuen Vanadiumsilicids **36**, 263 L.
— und Smiles, S., Darstellung und Eigenschaften eines neuen Siliciumhydrürs **34**, 387 L.
— — Über einige neue Eigenschaften des amorphen Siliciums **35**, 224 L.
— — Neue Untersuchungen über das flüssige Siliciumhydrid Si_2H_6 **35**, 224 L.
Molinari, de, Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure **36**, 428 L.
Molle, Br., Eine neue Zwischenvorlage für Vakuumdestillationen **35**, 127 L.
Monnet, E., s. Matignon C.
Montemartini, C. und Egidi, U., Studien über die Säuren des Phosphors. II. Mitteilung. Geschwindigkeit der Hydratation der Pyrophosphorsäure **35**, 116 L.
— — Studien über die Säuren des Phosphors. Reaktion zwischen phosphoriger Säure und Quecksilberchlorid, III. Mitteilung **36**, 262 L.
Moody, Gerald T., Eine neue Laboratoriumsschüttelmaschine **36**, 272 L.
— R. Herbert, s. Tucker, Samuel Auchmuty.
Moreau, Georges, Ionengeschwindigkeit in salzhaltigen Flammen **35**, 215 L.
— Ionisation einer salzhaltigen Flamme **36**, 417 L.
— Halleffekt und Geschwindigkeit der Ionen von Salzdämpfen **36**, 417 L.
Moritz, B., Über einige komplexe Verbindungen des Antimons **35**, 117 L.
Morse, Harry, Über die Dissoziation der Merkurihaloide **36**, 125 L.
— und Frazer, J. C. W., Die Darstellung von Zellen zur Messung hoher osmotischer Drucke **35**, 371 L.
Mühlhaeuser, Otto, Zur Geschichte der Entdeckung des künstlichen Graphits **35**, 117 L.
— Über die beim Abfiltrieren von Schwefelzink entstehenden Trübungen **35**, 369 L.
Müller, Arthur, Die Theorie der Kolloide **36**, 136 B.
— Über die Klassivikation der Kolloide **36**, 340.
— s. Wägner, A.
Müller, Erich, Quantitative Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor durch Elektrolyse **34**, 245 L.
— Die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette **34**, 384 L.
— Elekromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure **35**, 219 L.

Müller, Erich, Ein Nachtrag zu „Störungen der kathodischen Depolarisation durch 'Kaliumchromat" **36**, 419 L.
— s. Dupré jun.
— s. Förster, F.
— und Friedberger, O., Die Darstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma **35**, 220 L.
— Die Darstellung der freien Überjodsäure durch Elektrolyse **35**, 360 L.
— J. A., Versuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mangano-, Kobalti-, Chromi- und Platinocyanide des Kaliums **36**, 437 L.
— Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf gelöstes Kaliumferricyanid **36**, 437 L.
Müller, Wolf, Über eine neue Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure **35**, 124 L.
— s. Coppet, L. C. de.
— und Kaufmann, Paul, Über die Löslichkeit von Ammoniumnitrat in Wasser zwischen 12° und 40° **36**, 438 L.
Murco, H., s. Astruc, A.
Murphy, A. J., Zwei Fehlerquellen bei der Arsenbestimmung **35**, 368 L.
Muthmann, W. u. Hofer, H., Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme **36**, 436 L.
— — und Weiss, L., Über die Darstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse **34**, 244 L.

N.

Name, R. G. van, Der Einfluſs der Salzsäure auf die Fällung von Kupferrhodanür **34**, 246 L.
— Die Bestimmung des Kupfers als Rhodanür in Gegenwart von Wismut, Antimon, Zinn u. Arsen **34**, 392 L.
Naylor, William, Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs **35**, 230 L.
Néculcéa, Eugène, Einfluſs d. Selbstinduktion auf den ultravioletten Teil von Funkenspektren **35**, 359 L.
Neuberg, Carl, Zur Methodik der Kjeldahlbestimmung **35**, 124 L.
Neuburger, A., Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker u. Physiker für das Jahr 1903 **35**, 383 B.
Neumann, B., Elektroden für Elektroanalyse **35**, 233 L.
— Metallgewinnung mittels Calciumkarbids **35**, 363 L.
Nernst, W. u. Lessing, A., Über die Wanderung galvanischer Polarisation durch Platin- und Palladiumplatten **35**, 216 L.
Niederführ, H. K., s. Lüty, Fr.
Nikaido, Y., Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure in löslichen Sulfaten **35**, 481 L.
Nissen, J. M., s. James, J. H.
Nissenson, H., Einrichtung elektrochemischer Laboratorien. **35**, 244 B.
— u. Crotogino, F., Aufschlieſsung arsen-, eisen- und bleireicher Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure **36**, 127 L.
— — Konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel für Zinnlegierungen **36**, 271 L.
Noll, Herm., Bestimmung der Salpetersäure auf kolorimetrischem Wege **34**, 141 L.
Norris, George L., Die Bestimmung von Arsen in Eisen und Stahl **34**, 391 L.
North, B. und Lee, W. C., Über die Bestimmung von Alkalihydrat oder -dikarbonat bei Gegenwart von Monokarbonat **34**, 391 L.
Noske, Beiträge zur Analyse des Eisens **36**, 271 L.
Noyes, A. A. und Kohr, D. A., Das Lösungsgleichgewicht zwischen Silberchlorid, Silberoxyd und Lösungen von Kaliumchlorid und Hydroxyd **36**, 419 L.

Noyes, A. A. u. Sammet, H. V., Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen **35**, 218 L.
— — Die äquivalente Beweglichkeit des Wasserstoffions, aus Überführungsversuchen mit Salzsäure abgeleitet **36**, 258 L.
— William A. u. Clay, G. Harry, Bestimmung von Mangan im Eisen **35**, 126 L.

O.

Ober, J. E., s. Whitney, W. R.
Oddo, G., Ebullioskopie der flüchtigen Substanzen und über das Molekulargewicht einiger anorganischer Chloranhydride und des Jods **36**, 256 L.
— Ebullioskopie der flüchtigen Substanzen. Über die von Prof. Ciamician angewandte experimentelle Methode **36**, 272 L.
— Apparat und allgemeine Methode der Ebullioskopie **36**, 272 L.
Oechsner de Coninck, Studium des Urano- und Uranisulfats **35**, 123 L.
— Einwirkung von Salzen auf Goldchlorid **35**, 365 L.
Österreicher, A., s. Habermann, J.
Ogawa, M., s. Divers, E.
O'Farelly, A., s. Hoff, J. H. van't.
Olsen, Julius, Existenz freier Ionen in wässerigen Lösungen von Elektrolyten **36**, 258 L.
Olszewski, M. K., Apparate zur Verflüssigung von Luft und Wasserstoff **36**, 444 L.
Oppenheimer, Carl, Biochemisches Centralblatt **35**, 383 B.
Orloff, N. A., Zur Frage nach der Existenz der blauen oder grünen Modifikation des Schwefels **35**, 114 L.
— Über die Verbindungen des vierwertigen Urans **35**, 229 L.
— Über das Uransulfat mit acht Molekeln Krystallwasser **35**, 229 L.
— Über die Löslichkeit des Gipses in Gegenwart von Chloriden **36**, 438 L.
Osann, A., Beiträge zur chemischen Petrographie **36**, 279 B.
Osaka, Y., Über den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Gemengen **36**, 119 L.
— s. Coehn, A.
Osmond, F. u. Cartaud, G., Über die Krystallisation des Eisens **34**, 389 L.
Ost, H., Das Verhalten des Chlormagnesiums im Dampfkessel **36**, 124 L, 429 L.
— Das Verhalten von Salzlösungen gegen Kupfer und gegen Eisen bei Anwesenheit von Kupfer **36**, 125 L.
Ostersetzer, J., Notiz über die freie Säure in Superphosphaten **35**, 124 L.
Ostwald, W., Bemerkungen zu dem „Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission“ **34**, 257.
— Die Schule der Chemie **36**, 450 B.
— s. Landolt, H.
Otto, C., Unmittelbare Eisenerzeugung **34**, 389 L.

P.

Paal, C., Über kolloidales Quecksilberoxyd **35**, 226 L.
— Über kolloidales Silber **35**, 227. L.
— Über kolloidales Silberoxyd **35**, 227 L.
— Über kolloidales Gold **35**, 227 L.
Padoa, M., s. Bruni, G.
Pagireff, Über die Bestimmung des Calciums als Oxalat **35**, 125 L.
Paisley, John W., s. Endemann, H.
Palmaer, Wilh., Über Versuche zur Darstellung des Tetramethylammoniums **36**, 123 L.
Palomaa, M. H., Vorlagen für fraktionierte Destillation **35**, 128 L.
Panaotovic, Jovan, Spektroskopischer Nachweis von Chlor, Brom und Jod in kleinen Mengen und in der Mischung der drei Körper **36**, 269 L.

Panchaud de Bottens, A., Über die Depolarisation der Wasserstoffelektrode durch Körper der aromatischen Reihe **35**, 216 L.

Paoli, s. Antony.

Pappadà, Nicola, Über die Existenz der kolloidalen Wolframsäure. Reaktion zwischen Salzsäure und dem Natriumwolframat **36**, 126 L.

Parr, S. W., Notiz über die volumetrische Bestimmung von Kupfer **35**, 232 L.

Passon, Max, Zum Vorschlage einer Vereinfachung der Phosphatanalyse **36**, 442 L.

Patten, H. E., Einfluſs des Lösungsmittels bei der elektrolytischen Leitung **36**, 418 L.

Patterson, J., Elektrische Eigenschaften dünner Metallhäute **36**, 417 L.

Patterson, T. S., Modifikation eines Thermoregulators **35**, 127 L.

Pauli, Wolfgang, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. Zweite Mitteilung. Verhalten der Eiweifskörper gegen Elektrolyte **36**, 416 L.

— u. Rona, Peter, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide **34**, 384 L.

Paulmann, Chlorabsorptionsapparat **34**, 128.

Pekár, Desiderius, Über die molekulare Oberflächenenergie der Lösungen (Das Molekulargewicht des Schwefels) **34**, 125 L.

Pélabon, H., Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide und Selenide **34**, 240 L.

Perkin, F. Mollow, Ein einfacher Nachweis von Bromiden und Jodiden und ein Nachweis von Bikarbonaten **36**, 429 L.

Perman, E. P., Der Einfluſs von Salzen nnd anderen Substanzen auf den Dampfdruck von wässeriger Ammoniaklösung **34**, 137 L.

Perkins, George E., Die Bestimmung von Kupfer durch Aluminiumfolie **35**, 126 L.

Perrot, F. Louis, s. Guye, Ph. A.

Persons, Charles L. u. Stewart, Morris A., Zurückhaltung von Arsen durch Eisen bei der Marsh Berzeliusschen Methode **36**, 271 L.

Petarel, J. E., s. Hutten, R. S.

Peters, H., s. Trotman, S. R.

Peterson, H., Ermittelung der in den gebräuchlichsten Legierungen häufig vorkommenden Metalle **36**, 444 L.

Petrenko, G., Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Salze der Phosphorsäure **35**, 116 L.

— Über Derivate der Überborsäure **35**, 121.

Petrusko, G., Über die Einwirkung v. Wasserstoffsuperoxyd auf Na_3AsO_4 **35**, 222 L.

Pfanhauser jr., W., Zinnschwamm und Zinnkrystall durch Elektrolyse **34**, 136 L.

Pfeiffer, P., Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Antimonpentachlorid-Chromchlorid-Doppelsalze **36**, 249.

Phelps, J. K., Titrimetrische Bestimmung von Salpetersäure **36**, 442 L.

Phipson, T. L., Explosion durch Hitze und die Zertrümmerung von Gegenständen unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung **34**, 383 L.

Pickardt, Edgar von, Die molekulare Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen **36**, 257 L.

Pictet, Raoul, Zur mechanischen Theorie der Explosivstoffe **34**, 255 B.

Pilz, F., Neue Laboratoriumsapparate **35**, 371 L.

Pinnow, Joh., Über die Genauigkeit jodometrischer Bestimmungen **36**, 269 L.

Pissarsjewski, L., Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Salze der Vanadin- und Übervanadinsäure **35**, 117 L.

Pissarsjewski, L., Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kaliummetavanadat **35**, 117 L.
- Einige Worte über die Überwolframsäure, Überuransäure u. Übervanadinsäure **35**, 367 L.
Planck, Max, Zur Thermodynamik u. Dissoziationstheorie binärer Elektrolyte **35**, 216 L.
Plato, Wilhelm, s. Ruff, Otto.
Plotnikow, W., Über das Leitvermögen von Lösungen mit Äthylbromid als Lösungsmittel **35**, 357 L.
Ponsot, Spezifische Wärme der Körper im absoluten Nullpunkt **34**, 383.
— Reaktionswärme zwischen Stoffen im festen und gasförmigen Zustande **34**, 384 L.
Pontio, Beitrag zur Untersuchung einer Legierung von Antimon, Zinn und Kupfer, welche Eisen und Blei enthält **35**, 125 L.
Popper, Heinrich, Titrierapparat mit selbsttätiger Einstellung des Nullpunktes **34**, 143 L.
Porcher, Ch. und Brisac, M., Über einen neuen Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs **36**, 431 L.
Pozzi-Escot, M. E., Mikrochemischer Nachweis von Magnesium **34**, 142 L.
— Über die mikrochemischen Reaktionen des Magnesiums und dessen Nachweis als mellithsaure Ammoniakmagnesia **35**, 125 L.
— Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel **36**, 271 L.
Pregl, Fritz, Über einen einfachen Apparat zum Trocknen im Vakuum bei beliebig hoher konstanter Temperatur **34**, 144 L.
Preiss, Louis E., Der Nachweis von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Sulfocyansäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure u. ihren Salzen **36**, 126 L.
Preuner, G., Über die Dissoziationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette **36**, 259 L.
Price, T. Slater, Notiz über die Wirkung von kolloidalem Platin auf Peroxydschwefelsäure und ihre Salze **34**, 132 L.
Prothière, Eugen, Über die volumetrische Bestimmung des Zinks **35**, 126 L.
— Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf trockenem Wege **36**, 435 L.
— und Revaud, Anna, Aufbewahren der titrierten Lösungen von Natriummonosulfid **36**, 429 L.
Pulman, O. S., s. Gooch, F. A.
Purrmann, Bunsenbrenner mit stellbarer Pistonöffnung **34**, 144 L.
Puschin, N. A., Über die Legierungen des Quecksilbers **36**, 201; 439 L.

Q.

Quennessen, s. Leidié.

R.

Rademacher, Paul, Ein neuer Extraktionsapparat **36**, 431 L.
Raikow, P. N., Über einige Laboratoriumsapparate **35**, 483 L.
— Ein neues Aräopyknometer **35**, 484 L.
— Über die orientierende Wirkung des Lichtes auf das Sublimat bei der Sublimation an der Sonne **36**, 260 L.
Ramage, Hugh, Vergleichendes Studium der Spektren, Dichten und Schmelzpunkte einiger Elementargruppen und der Beziehungen zwischen Eigenschaften und Atomgewichten **35**, 106 L.
— Spektra von Kalium, Rubidium und Cäsium **35**, 363 L.
— Spektrum des Lithiums **36**, 438 L.
Ramorino, Charles, Bestimmung des Siliciums in Ferrosilicium von hohem Gehalt mit Hilfe von Natriumsuperoxyd **34**, 142 L.

Ramorino, Karl, Schnelle Phosphorbestimmung **35**, 124 L.
Ratner, Ch., Quantitative Bestimmung von Zinn und dessen Trennung von Antimon **36**, 128 L.
Rauter, Gustav, Reduktions- und Oxydationsvorgänge im schmelzenden Glase **34**, 127 L.
— Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie **36**, 273 B.
Ray, P. C., Dimerkuriammoniumnitrit und seine Halogenderivate **35**, 120 L.
Rayleigh, Lord, Über die Frage nach dem Vorkommen von Wasserstoff in der Atmosphäre **35**, 112 L.
— Über das Gasdrucksgesetz zwischen 75 und 150 mm Quecksilber **35**, 211 L.
— Destillation binärer Gemische **36**, 257 L.
Rebenstorff, H., Einfache Versuche über Löslichkeit von Chlorwasserstoff **35**, 219 L.
Recoura, A., Einwirkung der Salzsäure auf die Sesquisulfate des Aluminiums, Chroms und Eisens **35**, 366 L; **36**, 421 L.
— Über ein Aluminiumchlorosulfat **36**, 266 L.
Reed, C. J., Elektrochemische Polarisation **35**, 110 L.
Reed, Jewett V., s. Kastle, J. H.
Reichardt, C., Über die quantitative Bestimmung d. Kaliums durch Pikrinsäure **34**, 142 L.
— Über die Einwirkung des orthoarsenigsauren Natriums auf die Lösungen von Metallsalzen **36**, 423 L.
— Über die Reduktion der Titansäure, Vanadin-, Wolfram- und Molybdänsäure mittels naszierenden Wasserstoffs unter molekularen und quantitativen Verhältnissen **36**, 438 L.
— Analytische Untersuchungen über die Einwirkung der wolframsauren und molybdänsauren Alkalien bezw. Ammoniaksalze auf die Wasserstoffsuperoxyd - Chromsäurereaktion **36**, 444 L.
Reinders, W., Die Phasenlehre und der Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht, und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält **36**, 419 L.
Reitlinger, A., Über die Bestimmung des Schwefels in der Steinkohle und in Pyriten **35**, 368 L.
Renz, Carl, Über Verbindungen von Metallhaloiden mit organischen Basen **36**, 100.
Reuter, Max, Über Amalgampotentiale **36**, 259 L.
Revaud, Anna, s. Prothière, Eug.
Reychler, A., Über die Stereochemie des Stickstoffs **36**, 262 B.
— Physikalisch-chemische Theorien **36**, 276 L.
Richards, E., Über ein Verfahren zur Bestimmung der löslichen Jodide **36**, 269 L.
Richards, Percy A. E., Bestimmung von Platin, Gold u. Silber in Legierungen **36**, 128 L.
Richards, Th. W., Die mögliche Bedeutung der Änderung des Atomvolums **34**, 384 L.
— Anwendung der Phasenregel auf die Schmelzpunkte von Kupfer, Silber und Gold **35**, 108 L.
— Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Calciums. Vorläufige Mitteilung **35**, 118 L.
— Die Bedeutung der Änderung der Atomvolume. II. Die wahrscheinliche Wärmequelle chemischer Verbindung und eine neue Atomhypothese **35**, 213 L.
— Die Bedeutung der Änderung des Atomvolumen. III. Die Beziehung zwischen Änderung der Wärmekapazität und Änderungen der freien Energie, Reaktionswärme, Volumänderung und chemischer Affinität **36**, 414 L.

Richards, Th. W. und Archibald, E. H., Revision des Atomgewichts von Cäsium **34**, 353.
— Die Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride. Ein Beitrag zur Kenntnis konzentrierter Lösungen **35**, 120 L.
— und Heimrod, George W., Über die Genauigkeit des verbesserten Voltameters **35**, 370 L.
— u. Merigold, Benjamin Shores, Eine neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans **35**, 122, 123 L.
— — Eine neue Bestimmung des Atomgewichts von Uran **35**, 123 L.
— und Singer, Sidney Kent, Die quantitative Trennung von Chlorwasserstoff- und Cyanwasserstoffsäure **34**, 390 L.
Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen **35**, 382 B.
Riedel, Fr., Zur Theorie des Bleikammerprozesses **35**, 115 L., 478 L.
Rieder, Josef, Elektrolytisch erzeugtes Schwefelkupfer **35**, 227 L.
Riegler, E., Eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Sulfate, der Schwefelsäure, der Karbonate und der Kohlensäure **34**, 141 L.
— Eine einfache, gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Chloride und Phosphate im Harne **34**, 245 L.
— Eine gasometrische Methode der Alkalimetrie **36**, 127 L.
— Eine neue gravimetrische und gasometrische Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia nach der Molybdänmethode **36**, 428 L.
Riesenfeld, E. H., Bestimmung der Überführungszahl einiger Salze in Phenol **35**, 215 L.
— Konzentrationsketten mit nicht mischbaren Lösungsmitteln **35**, 216 L.
— Über den Molekularzustand von Jodkalium in Phenol **35**, 363 L.
— s. Abegg, R.
Riiber, C. N., Ein neues Pyknometer für chemisch-technische Zwecke **36**, 445 L.
Rimbach, E., Über die Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. II. **35**, 110 L.
Rindell, A., Über die Löslichkeit des Dicalciumphosphats in reinem Wasser **34**, 134 L.
Rischbieth, P., Gasvolumetrische Schul- und Vorlesungsversuche **35**, 127 L.
Roberts-Austen, W. C. u. Kirke-Rose, T., Legierungen der Gold- und Silberreihe **36**, 439 L.
Robertson, P. W., Atomige und molekulare Schmelzwärme **35**, 212 L.
Robson, W. G., s. Kuenen, J. P.
Rocherolles, J., s. Charabot, Eug.
Roebuck, J. R., Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod in saurer Lösung, die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion und das Gleichgewicht zwischen denselben **36**, 262 L.
Rogovin, E., Ein neuer Molekulargewichtsbestimmungsapparat **35**, 483 L.
Rohland, Paul, Über einige Reaktionen von Stoffen im festen Aggregatzustande **34**, 385 L.
— Über die zweite anhydridische Modifikation des Calciumsulfats **35**, 194.
— Über die Hydratations- und Erhärtungsvorgänge einiger Sulfate **35**, 201.
— Über pyrochemische Reaktionen **35**, 214 L.
— Über den Gips **35**, 479 L.
— Über die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Reaktionen **36**, 121 L.
— Über die erste anhydrische Modifikation des Calciumsulfats **36**, 332.
Rohn, E., s. Gutbier, A.
Roloff, Max, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation **35**, 214 L.

Roloff, Max, Kritisches über die physikalische Analyse der Mineralquellen **36**, 267 L.
Rona, Peter, s. Pauli, Wolfgang.
Roques, Ferdinand u. Gerngrofs August, Darstellung von Perjodaten **35**, 478 L.
Rössing, A., Löslichkeit von Schwefelkupfer in Schwefelalkalien, Trennung von Kupfer, Blei, Antimon und Zinn in Legierungen **34**, 142 L.
Rosenhain, Walter, Verbessertes Kohlekalorimeter **36**, 272 L.
— s. Ewing, J. A.
Rosenheim, Arthur u. Bertheim, Alfred, Die Hydrate der Molybdänsäure und einige ihrer Verbindungen. **34**, 427.
— und Löwenstamm, Willy, Über die Thiocarbamidverbindungen einwertiger Metallsalze **33**, 62.
— Samter, V. und Davidsohn, J., Über Verbindungen des Thoriums **35**, 424.
Rosenheim, O., Die Zersetzung von Selen- und Tellurverbindungen durch Schimmelpilze und ihr Einfluſs auf die biologische Probe auf Arsen **35**, 221 L.
— Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Diamanten **36**, 422 L.
Roth, R., Über eine neue Wasserstrahlturbine mit und ohne Magnetdynamo **36**, 444 L.
Roth, W. A., Elektrisches Leitvermögen von Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen **36**, 418 L.
Rothmund, V., Über die Bildung von Calciumcarbid **35**, 118 L.
Roozeboom, H. W. Bakhuis, Über eine neue Methode zur Darstellung von Lösungswärmen **34**, 126 L.
— Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre **34**, 248 B.
Rudeloff, s. Wedding.
Ruff, Otto, Die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids bei den Reaktionen des Sulfurylchlorids (Dissoziationskatalyse) **36**, 435 L.
Ruff, Otto und Fischer, G., Die Chloride des Schwefels, insbesondere das sog. Schwefeldichlorid **36**, 435 L.
— und Plato, Wilhelm, Zur Darstellung von Calcium **36**, 424 L.
Rupp, Erwin, Über die Jodometrie des Goldes **35**, 232 L.
— Jodometrie der Superoxyde von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Natrium **36**, 128 L.
— Zur Jodometrie der schwefligen Säure **36**, 270 L.
— Die Jodometrie von Ferrosalzen **36**, 443 L.
— und Finck, A., Die Jodometrie von phosphoriger Säure und Phosphortrihalogeniden **36**, 270 L.
— — Die Jodometrie von Hypophosphiten u. Hypophosphaten **36**, 442 L.
— und Krauss, L., Die jodometrische Bestimmung von Kupfer als Cuproxanthogenat **36**, 429 L.
— — Über die maſsanalytischen Bestimmungen von Quecksilber, sowie Quecksilber und Silber **35**, 231 L.
— und Schiedt, Albert, Über die Jodometrie des Rhodanwasserstoffes **35**, 369 L.
— Über die Jodometrie von Ferro- und Ferricyaniden **35**, 369 L.
Russel, E. J., s. Hall, A. D.
— s. Mellor, J. W.
— und Smith, N., Über die Nichtexistenz des von Deninger beschriebenen gasförmigen Kohlenstoffsulfids **36**, 422 L.
Russig, Friedrich, Durch komprimierten Sauerstoff veranlafste Explosionen **35**, 360 L.
Rüst, C., Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate **36**, 133 B.
— Beitrag zur Titerstellung des Kaliumpermanganats mit oxalsauren Salzen **36**, 268 L.

Rutherford, E., Magnetische und elektrische Ablenkung der leicht absorbierbaren Radiumstrahlen **36**, 433 L.
— Erregte Radioaktivität und die Methode ihrer Übertragung **36**, 434 L.
— Magnetische Ablenkbarkeit und Natur gewisser vom Radium und Polonium ausgesandter Strahlen **36**, 433 L.
— und Allen, S. J., Erregte Radioaktivität und Ionisation der Atmosphäre **36**, 417 L.
— und Brooks, H. T., Das neue Gas aus Radium **35**, 119 L.
— — Vergleich der Strahlungen von radioaktiven Substanzen **35**, 217 L.
— u. Soddy, F., Eine Untersuchung der durch Thoriumverbindungen hervorgebrachten radioaktiven Ausstrahlung **34**, 136 L.
— — Die Radioaktivität von Thoriumverbindungen. I. Eine Untersuchung über die radioaktive Emanation **34**, 387 L.
— — Die Radioaktivität von Thoriumverbindungen. Teil II. Die Ursache und Natur der Radioaktivität **35**, 224 L.
— — Die Ursache und Natur der Radioaktivität. I. Teil **35**, 477 L.
— — Ursache und Natur der Radioaktivität. II **36**, 417 L.
— — Mitteilung über die Kondensationspunkte der Thorium- und Radiumemanation **36**, 417 L.

S.

Sabat, Br., Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolysen **35**, 215 L.
Sabatier, Paul und Senderens, J. B., Direkte Hydrogenation der Stickstoffoxyde durch die Kontaktmethode **35**, 361 L.
Sabeck, Alexander, Beiträge zur Kenntnis der rationellen Analyse der Tone **34**, 246 L.
Sacerdote, P., s. Leduc, A.
Sack, M., Über die Entstehung und Bedeutung von Natriumlegierungen bei der kathodischen Polarisation **34**, 286.
— Bibliograpie der Metalllegierungen **35**, 249.
— s. Haber, F.
Sackur, O., Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn O. Kühling: „Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf die Metalloxyde“ etc. **34**, 127 L.
— Zur physikalischen Chemie der Schwefelsäure **34**, 132 L.
— Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs **35**, 113 L.
— s. Bodländer, G.
Salcher, P., Enzyklopädie der Photographie **36**, 278 B.
Salzer, Franz, Beitrag zur Elektrolyse der Ameisensäure und Oxalsäure, sowie des Kaliumkarbonats **36**, 422 L.
Salvioni, E., Gewichtsbestimmungen von kleinen Massen **36**, 267 L.
Sammet, H. V., s. Noyes, A. A.
Samter, V., s. Rosenheim, A.
Sander, Karl, Zur Bestimmung des Silbers in den Muffelrückständen der Zinkdestillation **34**, 142 L.
— Über die beim Rösten silberhaltiger Zinkblenden eintretenden Verluste an Edelmetall **35**, 120 L.
Sandmann, O., Über einige neue Reaktionen des Calciumcarbids und des Acetylens **35**, 223 L.
Saurel, Paul, Stabilität des Gleichgewichtes in monovarianten Systemen **35**, 356 L.
— Fundamentalgleichungen des multiplen Punktes **35**, 356 L.
— Über indifferente Punkte **36**, 120 L.
Schäfer, E., s. Knorre, G. v.
Schaer, Ed., Über „aktivierende“ Wirkungen von reduzierenden Substanzen und kolloidalen Edelmetallen, sowie von Alkaloiden und anderen

basischen Stoffen auf verschiedene oxydierende Verbindungen **35**, 477 L.
Schaposchnikoff, W. G., Trockene Absorptionsröhren für die organische Elementaranalyse **35**, 233 L.
Scharizer, R., Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate, III. **34**, 139 L.
Schaum, Karl und Schönbeck, Friedrich, Unterkühlung und Krystallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe **35**, 212 L.
— s. Englisch, E.
Scheel, Karl, Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **35**, 244 B.
— Vorlesungen über Experimentalphysik von August Kundt **36**, 130 B.
Schenck, Rudolf, Über den roten Phosphor **34**, 134 L.
Schick, Karl, Die Löslichkeit des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissoziation **36**, 425 L.
Schiedt, Albert, s. Rupp, Erwin.
Schieffelin, W. J. u. Lamar, W. R., Die Bestimmung von Lithium im Lepidolith **35**, 125 L.
Schindelmeiser, J., Verhalten der selenigen Säure bei der Marshschen Arsenprobe **36**, 127 L.
Schilling, Johannes, Das Vorkommen der Thorerde im Mineralreiche **35**, 479 L.
Schlossberg, Verwendung v. Wasserstoffsuperoxyd in der Maßanalyse **36**, 427 L.
Schlundt, Hermann, Relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und Acetonitril **35**, 357 L.
— s. Kahlenberg, Louis.
Schmatolla, Otto, Die Herstellung der Hundertstelnormallösungen und der halbnormal alkoholischen Kalilauge **34**, 140 L.
— Die Haltbarkeit und Aufbewahrung der maßanalytischen Lösungen für Jodometrie **35**, 123 L.
Schmatolla, Otto, Über die Hydratbildung in wässerigen Lösungen **35**, 356 L.
— Calciumkarbonat in der Sättigungsanalyse **35**, 481 L.
— Die maßanalytische Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser **36**, 270 L.
— Phenolphtalein als Indikator **36**, 427 L.
Schmidt, G. C., Über die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen **34**, 128 L.
— Über die chemischen Wirkungen der Kanalstrahlen **36**, 260 L.
— W., Titrierapparat mit automatischer Nullpunktseinstellung durch Verschiebung der Bürette **35**, 483 L.
Schmitz, Karl, s. Tafel, Julius.
Schönbeck, Friedrich, s. Schaum, Karl.
Schreinemakers, F. A. H., Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol, I. **34**, 126 L; II. **35**, 108 L; III. **35**, 356 L.
— Dampfdrucke ternärer Gemische **36**, 257 L.
Schuchard, E., s. Stavenhagen, A.
Schukarew, A., s. Louguinine, W.
Schultz, G., Über die Bestimmung der salpetrigen Säure im Natriumnitrit **34**, 391 L.
— Zur Analyse des Natriumnitrits **34**, 391 L.
Schulz, Fr. N., Eine automatische Pipette zum raschen Abmessen **36**, 272 L.
Schwarz, Paul, Die chemische Industrie auf der Düsseldorfer Ausstellung **34**, 254 B; **36**, 280 B.
Scott, A., Das Atomgewicht des Tellurs. Vorläufige Mitteilung **35**, 115 L.
Seidell, Atherton, Löslichkeit von Natriumsulfat- und Natriumchloridgemischen **34**, 136 L.
— s. Cameron, Franz K.

Seiler, F. und Verda, A., Über die quantitative Bestimmung des Eisens **35**, 483 L.
Senderens, J. B., Über das Sesquinatriumphosphat **34**, 387 L.
— s. Sabatier, Paul.
Senter, George, s. Travers, Morris W.
Sertz, H., Verwendung von Porzellanuntersatzringen bei analytischen Arbeiten **34**, 247 L.
Seubert, Karl, Der Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission von 1903. Eine Entgegnung an Herrn W. Ostwald **35**, 45.
— Notiz über das wahrscheinliche Atomgewicht des Tellurs und über Atomgewichtsrechnungen überhaupt **35**, 205.
— s. Clarke, F. W.
— s. Landolt, H.
Seybel, E. u. Wikander, H., Einfache Methode zum qualitativen Nachweis von Arsen in Salzsäure und Schwefelsäure **34**, 142 L.
Seyewetz, s. Lumière.
Shelton, H. S., Der molekulare Zustand von Borax in Lösung **35**, 224 L.
Shepherd, E. S., Legierungen von Blei, Zinn und Wismut **36**, 426 L.
— Elektromotorische Kraft von Legierungen aus Zinn, Blei und Wismut **36**, 440 L.
— Elektrolytische Herstellung von Natriumamalgam **36**, 438 L.
Shemtschushny, S., s. Kurnakow, N.
Siebert und Kühn, Neuer Extraktionsapparat **35**, 128 L.
Siedler, Ph., s. Küster, F. W.
Siemssen, H., Ammonium dithiocarbonicum als Reagens auf Metalle **35**, 231 L.
Sigmund, W., Beziehungen des Atomgewichtes und der elektrolytischen Dissoziation zur physiologischen Wirkung **36**, 418 L.
Sjöllema, B., Eine Abkürzung der Kalibestimmung **36**, 271 L.
Sjollema, B., Trennung von Quarz und amorpher Kieselsäure **36**, 443 L.
Silber, P., s. Ciamician, G.
Silberberg, M., s. May, J.
Simon, L. J., Über einen neuen acidimetrischen Indikator **36**, 126 L.
— Über eine neue volumetrische Bestimmungsmethode des Hydroxylamins **36**, 442 L.
Sinding-Larsen, Alf, Schichtbildung in Lösungen. Pseudomolekülverbindungen **36**, 415 L.
Singer, Sidney Kent, s. Richards, Theodore William.
Skirrow, F. W., Über die Löslichkeit von Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen **35**, 214 L.
Skita, A., Ein Vakuumexsikkator mit regulierbarer Glühlichtheizung **36**, 271 L.
Skrabal, A., Über Darstellung von reinem Eisen **36**, 267 L.
Skraup, Zd. H., Laboratoriumsnotizen **36**, 444 L.
Slimmer, Max, Über die Wirkung von Emulsin und anderen Fermenten auf Säuren und Salze **36**, 416 L.
Smedley, Ida, Die Farbe jodhaltiger Verbindungen **36**, 261 L.
Smiles, S., s. Moissan, H.
Smith, Alexander, Über amorphen Schwefel **36**, 435 L.
— und Holmes, Willis B., Über den amorphen Schwefel **36**, 123 L.
— Beobachtungen über die elektrolytische Fällung von Zink u. Kupfer **36**, 429 L.
Smith, Edgar F., Electrochemical Analysis **36**, 279 B.
— u. Exner, Franz F., Vanadicophosphorwolframsaures Ammonium **35**, 223 L.
— H. Proctor, Vanadin, seine Extraktion und Anwendung **34**, 134 L.
— N., s. Russel, E. J.

Smits, A., Über den Verlauf des Faktors i bei mäfsig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration **34**, 126 L.

Soddy, F., Die Radioaktivität des Urans **35**, 229 L.

— s. Rutherford, E.

Sodeau, W. H., Die Zersetzung von Chloraten. Teil V. Kaliumchlorat in Gegenwart von Manganoxyden und die Theorie der Perchloratbildung **35**, 220 L.

Söderström, C., Krystallform einiger Praseodymverbindungen **35**, 228 L.

Sollmann, Torald, Extraktionsapparat für die Erschöpfung wässeriger Flüssigkeiten durch nicht mischbare. flüchtige Lösungsmittel **35**, 234 L.

Soret, Charles, Radiophane Sensibilität des Chlorsilbers **36**. 419 L.

Spiegel, Leopold, Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen **35**, 376 B.

Spring, W., Berichtigung **35**, 365 L.

Spurge, E. C., Ein Apparat zur Trennung nicht mischbarer Flüssigkeiten durch Zentrifugieren **35**, 233 L.

Srobolewa, V., Über die Extrapolation des Schmelzpunktes für den chemisch-homogenen Stoff aus den Messungen der Isobare der Voluma in der Nähe des Schmelzpunktes **36**, 255 L.

Stackelberg, Ed. von, Die Methoden zur Bestimmung der Lösungswärme beim Sättigungspunkt **35**, 214 L.

Staedel, Wilhelm, Über krystallisiertes Hydroperoxyd (Wasserstoffsuperoxyd) **35**, 218 L.

Stahl, W., Dichte einer zinnreichen Bronze **36**, 426 L.

Stanley, H., Wertigkeit des Sauerstoffs und der Halogene **31**, 384 L.

Stark, J., Prinzip der elektrolytischen Dissoziierung und Leitung in Gasen, Elektrolyten und Metallen **36**, 258 L.

Stavenhagen, A. u. Schuchard, E., Zur Kenntnis des Wolframs, Molybdäns, Urans und Titans **34**, 390 L.

Steel, Fred W., Zum Nachweis von Arsen und Selen in Schwefel **36**, 127 L.

Steele, B. D., Eine genaue Bestimmungsmethode der Zusammendrückbarkeit von Dämpfen **35**, 211 L.

— Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen **35**, 215 L.

— und Denison, R. B., Die Überführungszahl sehr verdünnter Lösungen **34**, 239 L.

Stehmann, John V. R, Die Bestimmung von Mangan im Eisen im Stahl **36**, 443 L.

Steinitzer, F., Die Verwendung der Zentrifuge für quantitative Arbeiten **35**, 233 L.

Steinkopf, Wilhelm, Apparat für Vakuumdestillation **35**, 232 L.

Steinwehr, H. v., s. Kohlrausch, F.

— Über den angeblichen Umwandlungspunkt des Kadmiumsulfhydrats $CdSO_4.^8/_3H_2SO_4$ **36**, 425 L.

Stephani, O. und Böcker, Th., Ein neuer Extraktionsapparat **35**, 371 L.

Sterba, Jean, Über ein Ceriumoxycarbid **35**, 122 L.

— Über das Ceriumsilicid **35**, 366 L.

Stewart, Morris A., s. Persons, Charles L.

Stillwell, A. G., Graphit in Erzen **35**, 223 L.

Stock, Alfred und Blix, Martin, Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Borsulfid **36**, 439 L.

— u. Doht, Walther, Über die Darstellung des Antimonwasserstoffs **35**, 222 L.

— und Hoffmann, Berthold, Die Einwirkung v. Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und den Phosphorstickstoff P_3N_5 **36**, 436 L.

Stocks, H. B., Über die Bildung von Calciumkarbonat unter verschiedenen Bedingungen **35**, 119 L.
Stockem, L., s. Borchers, W.
Stollé, R., Die titrimetrische Bestimmung von Hydrazin und die Verwendung von Hydrazinsulfat zur Titerstellung der Jodlösung **36**, 270 L.
Stolze, Dr. F., Enzyklopädie der Photographie, Heft 46. Chemie für Photographen **36**, 449 B.
Stortenbecker, W., Über Thallosulfate **34**, 389 L.
Straub, W., Beobachtungen und Versuche über Reaktionen zwischen gelbem Phosphor und Kupfer in wässeriger Lösung **35**, 460.
Streintz, F., Über die Leitfähigkeit von gepreſsten Pulvern. II. Mitteilung: Die Leitfähigkeit von Metalloxyden und Sulfiden **36**, 258 L.
— Leitvermögen und Atomwärme der Metalle **35**, 356 L.
Striebel, A., Apparat zum automatischen Abmessen von Flüssigkeiten **35**, 483 L.
Strömholm, Daniel, Über eine neue Klasse von Doppelsalzen **36**, 441 L.
Strutt, R. J., Elektrische Leitfähigkeit von Metallen und ihren Dämpfen **36**, 258 L.
Stuthers, J. F., s. Marsh, J. E.
Sutherland, William, Elektrischer Ursprung der Molekularattraktion **36**, 417 L.
Swan, J. N., Ein Schwefelwasserstoffentwickler **35**, 232 L.
Szigeti, Wilhelm, Extraktionskolben mit Extraktsammler **34**, 392 L.
Szterkhers, E., Technische Analyse von Mennige, eine neue volumetrische Methode **35**, 231 L.

T.

Tafel, J., Kathodische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure **35**, 476 L.
Tafel, J. und Schmitz, Karl, Über die Reduktionswirkung von Blei- u. Quecksilberkathoden in schwefelsaurer Lösung **35**, 110 L.
Tammann, G., Über die Beziehungen zwischen dem krystallinischen und flüssigen Zustande **35**, 212 L.
Tanatar, S., Katalyse des Hydroxylamins und Hydrazins **35**, 116 L.
— Eine Darstellungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure **35**, 221 L.
— Katalyse des Hydrazins **35**, 221 L.
— Zersetzung des Hydroperoxyds durch elektrolytisch. Sauerstoff und Wasserstoff **36**, 434 L.
— Über das Natriumsalz der Überkohlensäure **36**, 437 L.
— und Leoni, M., Über die Suboxyde des Kadmiums **35**, 364 L.
Tarbouriech, Über die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd **35**, 124 L.
Täuber, Ernst, Beiträge zur stickstoffübertragenden Wirkung d. Eisens **36**, 440 L.
Täubner, H., Nachweis von Magnesia im Kalkniederschlag bei der Fällung mit Ammoniumoxalat **35**, 126 L.
Taylor, R. L., Unterjodige Säure **35**, 113 L.
— Über eine Modifikation der Roseschen Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel **35**, 232 L.
— Thomas M., Die Ammoniumwolframate **35**, 367 L.
Tervet, J. N., Eine neue Form des Kaliapparates **34**, 392 L.
Thibault, Paul und Vournasos, A. Ch., Über eine neue Methode der Elementaranalyse **36**, 127 L.
Thiel, A., Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink **36**, 84.
— Zur Jodometrie des Rhodanwasserstoffs **36**, 128 L.
— u. Kieser, A. M., Zur Bestimmung des Zinks als Sulfid. (Ein Nachtrag) **34**, 198.
— s. Küster, F. W.

Thiele, Herm., Schmelzpunktsbestimmungsapparat **35**, 371 L.
Thomas, V., Volumetrische Bestimmung der Jodide in Gegenwart von Chloriden und Bromiden **35**, 230 L.
— Über einige Thalliumverbindungen **34**, 389 L.
— Volumetrische Bestimmung des Thalliums **34**, 392 L.
— Über das Thallichlorid **36**, 426 L.
Thoms, H., Über einen neuen Trockenkasten **34**, 143 L.
Thomsen, Julius, Methode zur Darstellung des bisher hypothetischen Kohlenmonosulfids, CS. **34**, 187.
Thorne, L. T. und Jeffers, E. H., Mitteilung über die Reinigung der Salzsäure von Arsen **35**, 220 L.
Thorpe, T. E., Kohlenoxyd als Verbrennungsprodukt des Bunsenbrenners **36**, 437 L.
— s. Clarke, F. W.
Thovert, J., Rückschreitende Diffusion der Elektrolyte **35**, 107 L.
Tiesenholt, W. v., Über die Zusammensetzung des Chlorkalks **35**, 225 L; **36**, 424 L.
Tischtschenko, W., Ein neuer Typus von Apparaten zum Waschen und Trocknen von Gasen **35**, 128 L.
Tolloczko, St. und Bruner, L., Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. (III. Mitteilung.) **35**, 23.
Tommasina, Th., Die Existenz von Strahlen, welche Reflexion erleiden, in der von einem Gemisch der Chloride von Baryum und Radium ausgehenden Strahlung **34**, 128 L.
— Über die Absorption der Radioaktivität durch Flüssigkeiten **35**, 111 L.
Travers, M. W., Senter, G. und Jaquerod, A., Temperaturmessungen **35**, 370 L.
— s. Burkard, E.
Traube, S., Die physikalischen Eigenschaften der Elemente vom Standpunkte der Zustandsgleichung von van der Waals **34**, 413.
— Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung **35**, 212 L.
— Über die modernen Lösungstheorien **36**, 258 L.
Treumann, Über das Verhalten von Chlormagnesium in Dampfkesseln **36**, 425 L.
Trevor, J. E., Eine Ableitung der Phasenregel **35**, 356 L.
Trillat, A., Apparat zur Untersuchung der Kontaktwirkungen. Die Platinspirale **35**, 371 L.
Trotman, S. R. und Peters, H., Die Bestimmung von Nitraten im Wasser mittels der Indigokarminmethode **35**, 230 L.
Trowbridge, Johns, Spektra, die von der Dissoziation des Wasserdampfes herrühren, und das Auftreten dunkler Linien in Gasspektren **35**, 217 L.
— Spektrum des Wasserstoffs und umgekehrte Linien in den Gasspektren **36**, 434 L.
Truchot, P., Analyse von industriellem Kupfer **34**, 142 L; 246 L.
— Elektrolytische Bestimmung von Vanadium **35**, 125 L.
— Nachweis kleiner Mengen von Vanadium und Trennung von Vanadium und Molybdän **35**, 125 L.
— Analyse von industriellem Kupfer **35**, 126 L.
Tucker, Samuel A., Notiz über die Darstellung von metallischem Lithium **36**, 263 L.
— und Moody, H. R, Die Darstellung einiger neuen Metallboride **34**, 138 L.
Tutton, A. E., Eine vergleichende Untersuchung der Doppelselenate der Reihe $R_2M(SeO_4)_2.6H_2O$. Gruppe 2, Salze, welche Magnesium enthalten **34**, 386 L.

U.

Urbach, O., Erwiderung auf „Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch von Prof. Drude“ **34**, 239 L.

V.

Vaillant, P., Spektrometrische Untersuchung einiger Elektrolyte in Lösung **36**, 433 L.

Vandevelde, A. J. J. und Wasteels, C. E., Untersuchungen über die Metallsubstitution **36**, 441 L.

Vanino, L., Über Baryumsulfat als Reagens auf kolloidale Metalllösungen **34**, 238 L.

— Über den Arsenwasserstoff **35**, 479 L.

— und Seitter, E., Die Maſsflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Literatur **35**, 229 L.

Vaubel, W., Über die Molekulargröſse des flüſsigen Wassers und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz **35**, 108 L.

— Zur Analyse des Natriumnitrits **35**, 231 L.

— Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod **36**, 427 L.

Verda, A., s. Seiler, F.

Verneuil, A., Künstliche Darstellung des Rubins durch Schmelzen **36**, 266 L.

Vèzes, M., Über die komplexen Platinsalze. VI. Platooxalonitrite u. platooxalosalpetrige Säure **36**, 439 L.

— und Wintrebert, L., Über die komplexen Salze des Osmiums: Kaliumosmyloxalat **35**, 227 L.

Viard, Georges, Über die Fällung der Chloride und Bromide des Kadmiums, Quecksilbers und Zinns durch Schwefelsäure **35**, 364 L.

— Über die Ausfällung von Kupferchlorid und Kupferbromid durch Schwefelsäure **35**, 365 L.

Villiger, Victor, s. Baeyer, Adolf.

Vincent, Camille, Tellur in amerikanischen Silberbarren **34**, 133 L.

Vincent, J. H., Allgemeiner numerischer Zusammenhang zwischen den Atomgewichten **35**, 210 L.

Vittenet, H., Über die Schwankungen des spezifischen Gewichtes v. Wasser-Alkoholgemischen **36**, 432 L.

Vogel, Fritz, Untersuchungen über Nitrite **35**, 385.

Vogtherr, M., Eine neue Form des Kjeldahlapparates **36**, 431 L.

Volney, C. W., Die Fabrikation von Salpetersäure, II. Teil. **34**, 133 L.

— Über die Zersetzung des Natriumnitrats durch Schwefelsäure **35**, 118 L.

Vorländer, D., s. Wangerin, A.

Vournasos, A. Ch., s. Thibault, Paul.

W.

Waddell, J., Die Oxydation von Nitrit durch Permanganat **35**, 116 L.

Wade, John, Die Konstitution der Metallcyanide, abgeleitet aus ihren synthetischen Reaktionen: Die Konstitution des Cyanwasserstoffs **36**, 422 L.

Waegner, A. und Müller, A., Beitrag zur volumetrischen Bestimmung des Cers **36**, 443 L.

Wagner, Julius, Über den Anfangsunterricht in der Chemie **35**, 380 B.

— Über einheitliche Titersubstanzen **36**, 126 L.

Wahl, W., Über ein wasserhaltiges Baryumsilikat **35**, 225 L.

Wahlberg, Axel, s. Brinell, J. A.

Walden, P., Über den mehrwertigen Sauerstoff **35**, 220 L.

— Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs **35**, 223 L.

— und Centnerszwer, M., Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel **34**, 131 L.

— — Über Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen **36**, 435 L.

Walker, James, Elementare anorganische Chemie **36**, 275 B.
— Der Zustand von Kohlendioxyd in wässeriger Lösung **36**, 437 L.
— Qualitative Trennung von Arsen, Antimon und Zinn **36**, 444 L.
— und Fyffe, W. A., Die Hydrate und die Löslichkeit von Baryumacetat **36**, 438 L.
— Die Hydrate und die Löslichkeit von Baryumacetat **36**, 439 L.
Wallach, Martin, Kochflaschen-Isoliergriff **36**, 444 L.
Wallerant, F., Über die Primitivform krystallisierter Körper **35**, 107 L.
Walteville, C. de, Flammenspektren **36**, 419 L.
Wangerin, A. und Vorländer, D., Titration des in Wasser gelösten Sauerstoffs mit Indigo und Hydrosulfitlösung **35**, 481 L.
Wanklyn, J. Alfred, Über die physikalischen Eigenschaften von Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten **35**, 108 L.
— Die Zusammensetzung des kanariengelben Silberarsenits **35**, 121 L.
Wartenberg, H. v., s. Fischer, Th.
Warth, H., Über die Weckselwirkung zwischen Tonerde und Eisenoxyd bei beginnender Weifsglut **34**, 139 L.
Warschauer, Friedrich, Beiträge zur Kenntnis d. Metaphosphate **36**, 137.
Wasteels, C. E., s. Vandevelde, A. J. J.
Waterhouse, Geo B., Bestimmung des Titans **35**, 125 L.
Waters, C. E., Ein einfacher Apparat zur Demonstration der Darstellung von Wassergas **34**, 247 L.
Watts, W. Marshall, Eine Beziehung zwischen den Spektren gewisser Elemente u. den Quadraten ihrer Atomgewichte **36**, 433 L.
Weber, H. A., Über die Aufschliefsung der Silikate durch Borsäureanhydrid und über eine neue Methode zur Bestimmung des Fluors im Kryolith **35**, 481 L.
Wedding u. Rudeloff, Die Eigenschaften von Nickeleisen- u. Nickeleisenkohlenstofflegierungen **36**, 426 L.
Wedekind, Edgar, Über das Verhalten von Chlor- und Fluorwasserstoff gegen Sulfomonopersäure **35**, 220 L.
— Über die Reduktion der Zirkonerde **36**, 423 L.
Wegscheider, R., Über die neuere Entwickelung der Chemie **34**, 254 B.
— Über die Verseifung von Carbon- und Sulfonsäureestern **35**, 218 L.
— Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit **35**, 218 L.
— Über die stufenweise Dissoziation zweibasiger Säuren **35**, 475 L.
Weightmann, A. T., Reduktion unlöslicher Kathoden **36**, 432 L.
Weil, Frédéric, Über die Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers, Eisens, Zinkstaubs, Schwefels in den Sulfiden, der Glukose und des Zuckers mit Zinnchlorür **34**, 141 L.
— Lionel, s. Baskerville, Charles.
Weinland, R. F. und Feige, C., Über Halogendoppelsalze vom fünfwertigen Antimon und eine ihnen zu Grunde liegende Säure **36**, 436 L.
Weinstein, B., Thermodynamik und Kinetik der Körper. Zweiter Band **36**, 130 B.
Weiskopf, E., Über eine neue Spritzflasche **36**, 128.
Weifs, L., s. Muthmann, W.
Wencelius, A., Analyse der Hochofen- und Generatorgase **35**, 231 L.
Werner, A., Über Haupt- und Nebenanalysen und über die Konstitution der Ammoniumverbindungen **35**, 214 L.
— Über die Konstitution der Oxoniumsalze **35**, 220.
— und Klien, J., Über Tetraquodiammin- u. Diacidodiaquodiammin-chromsalze **34**, 245 L.

Wesener, J. A., Ein Apparat zu Stickstoffbestimmungen **35**, 232 L.
West, C. A., Experimente über Phosphortetroxyd **35**, 222 L.
Westhoff, Neuer Apparat zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl **35**, 370 L.
Wetzel, J., Eine neue Form von Gaswaschflaschen und Absorptionsapparaten für die Elementaranalyse **36**, 444 L.
Whetham, W. C. D., Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation **36**, 432 L.
Weyberg, Z., Einige Beobachtungen über das Wachstum der Kaliumaluminiumalaunkrystalle **35**, 107 L.
White, Alfred H., Die volumetrische Bestimmung von Tonerde und von freier gebundener Schwefelsäure in Alaunen **35**, 126 L.
Whitney, W. R. und Ober, J. E., Über die Ausfällung der Kolloïde durch Elektrolyte **34**, 126 L.
Wichelhaus, H., Apparat zu Versuchen mit Schwefeltrioxyd **34**, 143 L.
Wien, W., Über die Natur der positiven Elektronen **36**, 260 L.
Wikander, H., s. Seybel, E.
Wilde, H., Über die Klassifizierung und die Atomgewichte des Neons, Argons, Kryptons und Xenons **35**, 116 L.
Wildermann, Meyer, Über eine chemische Dynamik und über das chemische Gleichgewicht unter dem Einflufse von Licht **35**, 217 L.
— Geschwindigkeit der Reaktion, bevor vollständiges Gleichgewicht und der Übergangspunkt erreicht sind, II. **35**, 359 L; III. **36**, 260 L.
— Über den Zusammenhang zwischen Gefrierpunkten, Siedepunkten und Löslichkeiten **36**, 432 L.
— Über die chemische Dynamik und Statik unter dem Einfluſs des Lichtes **36**, 433 L.
Wilhelms, O., s. Manchot, W.
Williams, Charles B., Neue Apparate **34**, 392 L.
Williams, D. T, Bestimmung von Vanadin **34**, 391 L.
— W., Über die Temperaturkoëffizienten der elektrischen Widerstände reiner Metalle und über verwandte Gegenstände **35**, 109 L.
Williens, John R., The Journal of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa **34**, 253 B.
Wilsmore, N. T. M., Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung **35**, 216 L.
Wilson, C. T. R., Über die spontane Ionisation der Gase **34**, 128 L.
— Havold A., Gesetze der Elektrolyse von Alkalisalzdämpfen **35**, 357 L.
— W. E., s. Mc Crae.
Winkelmann, A., Über die Diffusion von Wasserstoff durch Platin **35**, 218 L.
Winkler, L. W., Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoffs in natürlichen Wässern **34**, 141 L.
Winteler, F., Über die Gehaltsbestimmung wässeriger Flufssäurelösungen **34**, 141 L.
— Die Bildung des Chlorkalks unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes **35**, 363 L.
— Die Aluminiumindustrie **36**, 274 L.
— Zur Bildung des Chlorkalkes **36**, 438 L.
Winther, Chr., Über eine leicht herstellbare Cuvette für Strahlenfilter **35**, 234 L.
Wintrebert, L., s. Vèzes, M.
— Untersuchungen über einige komplexe Salze des sechswertigen Osmiums **36**, 426 L.
Wislicenus, H., Neue Apparate für Laboratorium und Vortrag **34**, 143 L.
Wisser, L. E. O. de, Versuch einer Theorie über langdauernde Phosphoreszenz besonders der Sulfide der alkalischen Erden **34**, 128 L.

Wölfel, V., s. Hofmann, K. A.
Wolf, Hans, Zur Kenntnis der Leitfähigkeit von Lösungen gemischter Elektrolyte **34**, 239 L.
— Beitrag zur Kenntnis der Leitfähigkeiten gemischter Lösungen **34**, 384 L.
— Julius, s. Göckel, Heinrich.
Wöhler, L. und Dieterich, A. v., Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der Massenwirkung **34**, 194.
Wöhlk, Alfred, Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat für Unterrichtslaboratorien **34**, 143 L.
Wohl, A., Gasometrische Bestimmungen in Gaskolben. I. Bestimmung eines Gasbestandteils durch Flüssigkeitsmessung. II. Bestimmung eines Gasbestandteils durch Druckmessung **36**, 269 L.
Wohlwill, Emil, Über das Zerfallen der Anode **36**, 121 L.
Wood, R. W., Absorption, Dispersion und Oberflächenfarbe des Selens **35**, 221 L.
Woy, Rudolf, Aufschliefsungsstativ für Stickstoffbestimmungen **34**, 144 L.
— Ein Apparat zur Extraktion wässeriger Flüssigkeiten mit Chloroform **34**, 144 L.
— Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser **36**, 127 L.
Wulff, G., Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Krystalle **35**, 107 L.
Wyrouboff, G., Einige Bemerkungen über die Kolloide **34**, 126 L.
— Untersuchungen über die Konstitution der Chromverbindungen (I.) **35**, 229 L.
— Noch einige Worte zur Meigenschen Reaktion **35**, 363 L.
— Berylliumoxalate **35**, 364 L.
— Die Krystallform des Didymoxalats **35**, 366 L.
— Untersuchungen über die Konstitution der Chromverbindungen (II.) **35**, 367 L.
Wyrouboff, G., Über die Trennung des Berylliums **35**, 369 L.

X; Y.

Young, S., Die Siedepunktskorrektion von Flüssigkeiten vom beobachteten auf den Normaldruck **35**, 107 L.
— Über den Dampfdruck und die Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen **35**, 108 L.
— Über die Hinderung chemischer Reaktionen durch fremde Substanzen **35**, 112 L.
— Mitteilung über Mischungen von konstantem Siedepunkt **36**, 415 L.
— Die Dampfdrucke und Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen. Teil III. **36**, 415 L.
— und Fortey, E. C., Fraktionierte Destillation als quantitative analytische Methode **35**, 124 L.
— und Fortey, E. C., Die Dampfdrucke und Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen. Teil II. **36**, 415 L.
Youtz, Lewis A., Studie über die quantitative Bestimmung des Antimons **35**, 55.

Z.

Zacharias, P. A., Über den Zustand und die Eigenschaften der Kolloide **34**, 126 L.
Zahn, C., Bürette mit automatischer Einstellung des Nullpunktes u. Entleerung durch direktes Zurückfliefsen der nicht verbrauchten Titerflüssigkeit **36**, 431 L.
— Vollpipette mit automatischer Einstellung des Nullpunktes **36**, 445 L.
Zerban, F., s. Hofmann, K. A.
Zsigmondy, R., Über kolloidale Lösungen **35**, 474 L.
Zulkowski, Karl, Über die Konstitution d. Hochofenschlacke **36**, 422 L.
— und Cedivoda, Franz, Über den Abbau der unlöslichen Kalkphosphate durch Ammoniumcitratlösungen **36**, 436 L.

Sachregister.

L = Litteraturübersicht; B = Bücherbesprechung.

A.

Abrifs der allgemeinen oder physikalischen Chemie **35**, 380 B.
Absoluter Nullpunkt, Spezifische Wärme beim — **34**, 383 L.
Absorption, Verbindungen von Hydrogels **36**, 380 L.
Absorptionsapparate **35**, 128 L; **36**, 128 L, 430 L.
Absorptionskoeffizient von Ammoniak in Wasser. Änderung durch Zusatz von Harnstoff **36**, 88.
Absorptionsröhren **35**, 233 L.
Absorptionsspektra **34**, 128 L; **34**, 385 L; **35**, 111 L, 221 L; **36**, 419 L.
Aceton, Molekulargewichte in — **34**, 126 L.
— System mit Wasser und Phenol **34**, 126 L; **35**, 108 L.
Acetylen **34**, 135 L; **35**, 117 L; **35**, 223 L; **36**, 126 L.
Acetylenkupfer **34**, 453.
Acidität, s. auch Stärke der Säuren.
Ägyptische Gold- u. Silberlegierungen **34**, 138 L.
Äthan, Darstellung **34**, 242 L.
Äthylalkohol, Gleichgewicht mit Wasser und Natriumkarbonat **34**, 387 L.
Äthylkarbylamin, Bildung beim Auflösen von Stahl und Eisen **35**, 122 L.
Äthylmolybdänsäuresalicylsäureäthylester **34**, 441.
Ätzkali, Elektrolyse **36**, 121 L.
Ätznatron, Elektrolyse **36**, 121 L; **36**, 121 L, 423 L.
Affinitätskonstante der pseudosauren Salze **34**, 127 L.
Akkumulatoren, Die Herstellung der — **36**, 277 B.
Aktivierung von Sauerstoff **34**, 130 L.
Alaun **35**, 107 L; **36**, 426 L.
Aldehyde, Verhalten gegen Teslaströme **34**, 239 L.
Alkalichlorate, Elektrloytische Darstellung u. Stromausbeute **34**, 130 L.
Alkalichloridelektrolyse **34**, 247 L; **35**, 360 L.
Alkalien, Bestimmung **35**, 124 L; **36**, 443 L.
Alkalihydrat, Bestimmung bei Gegenwart von Monokarbonat **34**, 391 L.
Alkalihydrosulfite **36**, 262 L.
Alkalihypochlorite, elektrolytische Darstellung und Stromausbaute **34**, 130 L.
Alkalilegierungen **35**, 110 L.
Alkalimeter, neues **35**, 232 L.
Alkalische Erden, Phosphoreszenz der Sulfide der — **34**, 128 L.
— Hydride und Nitride **35**, 225 L.
Alkalisilikate **35**, 479 L.

Alkalisalzdämpfe, Elektrolyse **35**, 357 L.
Alkalisalze, Einwirkung auf Metalloxyde **34**, 127 L.
Alkalititration **35**, 368 L.
Alkaliverbindungen mit Thiokarbamid **34**, 73.
Aluminium, breiiger Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes **35**, 265 L.
Aluminiumchlorid, Verbindung mit Schwefelwasserstoff **35**, 227 L.
Aluminiumchlorosulfat **36**, 266 L.
Aluminiumchromat **36**, 266 L.
Aluminiumdimetaphosphat **36**, 155.
Aluminiumfluorid **36**, 440 L.
Aluminiumgefäfse, Platinierte **36**, 271 L.
Aluminiumhydrosilikate, Reaktionen der — **35**, 227 L.
Aluminiumindustrie **36**, 247 B.
Aluminiumlegierungen **35**, 121 L.
— mit Eisen **34**, 139 L.
— mit Kupfer **34**, 139 L.
— mit Magnesium **34**, 139 L; **34**, 243 L.
— mit Zink **34**, 139 L.
Aluminiumsesquisulfat, Einwirkung von Salzsäure **35**, 366 L.
Aluminium, Versuche über die Darstellung des — **34**, 138 L.
Amalgame **34**, 337.
— E.M.K. der — **36**, 225.
— Mikrostruktur **36**, 241.
Amalgampotentiale **35**, 475 L; **36**, 259 L.
Ameisensäure, Elektrolyse **36**, 422 L.
Ammoniak, Änderung des Absorptionskoeffizienten in Wasser durch Harnstoffzusatz **36**, 88.
— Lösungswärme und latente Schmelzwärme **34**, 386 L.
— Partialdruck in Salzlösungen **34**, 386 L.
— Synthese durch Elektrizität **34**, 386 L.
— Verdampfungswärme **35**, 116 L.
— wässeriges, Dampfdruck **34**, 137 L.
Ammonium, Versuche zur Isolierung **34**, 137 L.
Ammoniumdimetaphosphat **36**, 177.
Ammoniumdithiokarbonicum als Reagens auf Metalle **35**, 231 L.
Ammoniumdoppelphosphate in der Analyse **35**, 368 L.
Ammoniummagnesiumkarbonatdoppelsalze **34**, 283.
Ammoniummanganiphosphat **36**, 436 L.
Ammoniumnitrat, Löslichkeit **36**, 438 L.
Ammoniumnitrit, Zersetzung **36**, 123 L.
Ammoniumparamolybdat, Einfluss auf die spez. Drehung von Natriumbitartrat **34**, 245 L.
Ammoniumpentasulfid **36**, 424 L.
Ammoniumphosphat, Gleichgewicht mit Baryumchlorid **34**, 134 L.
Ammoniumplumbichlorid, Darstellung **35**, 365 L.
Ammoniumsulfatdivanadylsulfat **35**, 172.
Ammoniumtetrathiocarbamidnitrat **34**, 74.
Ammoniumthoriumkarbonat **35**, 437.
Ammoniumthoriummalat **35**, 446.
Ammoniumthoriumtartrat **35**, 439.
Ammoniumthoriumsulfat **35**, 434.
Ammoniumvandat, Fällung durch Ammoniumchlorid **36**, 128 L.
Ammoniumvanadit **36**, 297.
Ammoniumvanadyloxalat **36**, 283.
Ammoniumvanadylrhodanid **36**, 290.
Ammoniumvanadylsulfat **35**, 176.
Ammoniumvanadylsulfit **35**, 181; **35**, 184.
Ammoniumverbindungen, Konstitution **35**, 214 L.
Ammoniumwolframate **35**, 367 L.
Amorphe Körper, Zellige Struktur **36**, 432 L.
Analytische Chemie **34**, 140 L, 245 L, 390 L; **35**, 123 L, 229 L, 368 L, 481 L; **36**, 126 L, 267 L, 427 L, 441 L.

Analytische Chemie und Phasenregel **35**, 123 L.
— Trennung fester Körper durch die Dichte **34**, 140 L.
Anfängerunterricht, Über den — in der Chemie **35**, 380 B.
Anhydrit, Bildung des natürlichen **34**, 137 L.
Anhydritverfahren(Schwefelsäure). Technologie des — **34**, 132 L; **35**, 115 L.
Anleitung zum Kolorieren photographischer Bilder 36, 277 B.
— zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte etc. **34**, 375 B.
Anorganische Chemie, Elementare — **36**, 275 B.
— Verbindungen, Systematisierung **34** 180; **34**, 239 L; **35**, 211 L.
Antike Metallgegenstände, Analyse **34**, 246 L.
Antimon, Komplexe Verbindungen **35**, 117 L.
— Legierung mit Tellur **34**, 241 L.
— quantitative Bestimmung **35**, 55.
— Trennung von Arsen **34**, 246 L.
— Volumetrische Bestimmung **36**, 81.
Antimonchlorid, Verflüchtigung in konz. Salzsäure **35**, 55.
Antimonpentachlorid, Chromchloriddoppelsalze **36**, 349.
Antimonpentajodid **36**, 263 L.
Antimonsulfid, Löslichkeit **35**, 482 L.
Antimonverbindungen, Komplexe **35**, 222 L; **36**, 436 L.
Antimonwasserstoff, Darstellung **35**, 222 L.
Apparate **34**, 143 L, 247 L, 392 L; **35**, 127 L, 232 L, 369 L, 371 L, 483 L; **36**, 128 L, 271 L, 430 L, 444 L.
Aräopyknometer **35**, 484 L.
Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien **35**, 382. B.
Argon, Atomgewicht **35**, 116 L.
— Flüssiges. Oberflächenspannung u. Dichte **35**, 212 L.
Argon, Geschmelzgesetz **35**, 211 L.
— Ist dasselbe ein Element? **34**, 133 L.
Arsen, Atomgewicht **35**, 222 L.
— Bestimmung. Fehlerquellen **35**, 368 L.
— Bestimmung in Eisen und Stahl **34**, 391 L.
— Nachweis in Schwefel **36**, 127 L.
— Qualitativer Nachweis in Salzsäure und Schwefelsäure **34**, 142 L.
— quantitativer Nachweis **34**, 246 L.
— Trennung von Zinn und Antimon **34**, 246 L; **35**, 231 L; **36**, 444 L.
— Volumetrische Bestimmung **36**, 81.
Arsenide der alkalischen Erden **35**, 119 L.
Arsenpentachlorid **36**, 422 L.
Arsenprobe **35**, 125 L; **35**, 221 L; **36**, 270 L.
Arsenprobe-Apparat **35**, 233 L.
Arsenreiche Substanzen. Aufschliefsung mit konz. Schwefelsäure **36**, 127 L.
Arsensäureanhydrit und seine Hydrate **35**, 116 L.
Arsensäure. Einwirkung von kochender Salzsäure auf — **36**, 123 L.
— Einwirkung von Schwefelwasserstoff **35**, 362 L.
Arsensulfid, Löslichkeit **35**, 482 L.
Arsensulfur, Fällung kolloidaler — Lösungen **34**, 410.
Arsenwasserstoff **35**, 479 L.
Assoziationsgrad der höheren Kohlenwasserstoffe **34**, 135 L.
Atmosphäre, Gase der — **35**, 220 L; **35**, 360 L.
Atombewegung, Zur **36**, 278 B.
Atome, Bau der — nach J. J. Thomson **34**, 125 L.
— Elektronen und Radioaktivität **36**, 259 L.
— Teilbarkeit **35**, 213 L.
Atomgewichte, Argon **35**, 116 L.
— Arsen **35**, 222 L.
— Bemerkungen zu dem Bericht der internationalen Atomgewichtskommission **34**, 257.

Atomgewichte, Berechnung **35**, 106.
— Bericht. Entgegnung **35**, 45.
— Berichte der verschiedenen Kommissionen **34**, 124 L; **35**, 106 L, 211 L; **36**, 414 L, 431 L.
— Berichtigung betr. den dritten Bericht der Kommission für — **34**, 383 L.
— Beziehungen zur tellurischen Verbreitung **36**, 255 L.
— Calcium **35**, 118 L; **35**, 225 L.
— Cäsium **34**, 353.
— Cerium **34**, 103; **34**, 207.
— Fluor **36**, 313.
— Jod **35**, 220 L.
— Kalium **34**, 379.
— Krypton **35**, 116 L.
— Lanthan **35**, 366 L; **36**, 92.
— Neon 35, 116 L.
— Proutsche Hypothese **36**, 119 L.
— Rhodium **35**, 364 L.
— Stickstoff **34**, 378.
— Tellur **34**, 241 L; **35**, 115 L.
— Uran **35**, 122 L; **35**, 123 L.
— Xenon **35**, 116 L.
— Zahlenverhältnisse **35**, 106 L, 210 L, 355 L.
Atomhypothese, neue **35**, 214 L.
Atomvolumen, Bedeutung der Änderung des — **34**, 384 L; **35**, 213 L. **36**, 414 L.
Atomwärme, des Vanadins **34**, 241 L.
Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper **35**, 23.
Automatische Nullpunktseinstellung der Bürette **35**, 483 L.
Automatisches Abmessen von Flüssigkeiten **35**, 483 L.
Ausdehnung, siehe auch Wärmeausdehnung.
Ausdehnungskoeffizient der festen Kohlensäure **35**, 213 L.
— des Covolumens der chemischen Elemente **34**, 413.
— des Eisens bei sehr niedriger Temperatur **35**, 213 L.
— krystallwasserhaltiger Salze bei sehr niedriger Temperatur **35**, 213 L.

B.

Baryumacetat, Hydrate und Löslichkeit **36**, 438 L.
Baryumammonium **36**, 264 L, 438 L.
Baryumborate, Einwirkung von Kohlendioxyd auf — **35**, 363 L.
Baryumchlorid, Gleichgewicht mit Ammoniumphosphat **34**, 134 L.
Baryumdimetaphosphat **36**, 152.
Baryumnitrit **35**, 385.
Baryumoxyd, Fabrikation **35**, 119 L.
Baryumsalze, Dichte **35**, 225 L.
— Leitvermögen **35**, 225 L.
Baryumsilikat **35**, 225 L; **36**, 394.
Baryumsulfat als Reagens auf kolloidale Metalllösungen **34**, 238 L.
— Löslichkeit in Ferrichlorid, Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid **35**, 119 L.
— Wirkung auf kolloidale Arsensulfürlösung **34**, 410.
Baryumsuperoxyd, Fabrikation **35**, 119 L.
Baryumvanadinfluorid **35**, 79.
Baryumvanadit **36**, 300.
Baryumverbindungen **34**, 387 L; **36**, 424 L.
Basen, Sauerstoffbasen **34**, 131 L.
— und Säuren. Verlangsamte Verbindung **36**, 256 L.
Beiträge zur chemischen Petrographie **36**, 279 B.
Bequerelstrahlen **35**, 497 L.
Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft **35**, 244 L.
Berliner Blau. Wasserlösliches **34**, 135 L.
Berylliumchlorid - Chinolin **36**, 106.
Berylliumnitrit **35**, 400.
Berylliumoxalate **35**, 364 L.
Berylliumtrennung **35**, 369 L.
Berylliumverbindungen, neuer Verbindungstypus **35**, 120 L.
Bibliographie der Metalllegierungen **35**, 249.
Bildungstemperaturen von tetragenen Doppelsalzen **34**, 145.

Bildungswärme, thermochemische Konstante von F. W. Clarke **34**, 174.
— des Chlorhydrats **34**, 130 L.
— von Zinkoxyd **35**, 226 L.
Bindemittel, s. hydraulische B.
Biochemisches Centralblatt. C. Oppenheimer **35**, 383 B.
Blausäure, Darstellung im elektrischen Ofen, Umsetzung von atmosphärischem Stickstoff in Ammoniak **34**, 135 L.
Blei, Einwirkung von destilliertem Wasser auf — **36**, 266 L.
— Elektrolytische Abscheidung **35**, 126 L; **36**, 429 L, 443 L.
— Radioaktivität **34**, 138 L, 243 L; **35**, 120 L.
Bleiamalgame **36**, 209.
Bleichlorid, Elektrolyse des geschmolzenen **36**, 36.
Bleidimetaphosphat **36**, 158, 185.
Bleikammerprozefs **35**, 115 L, 221 L; **36**, 262 L, 436 L.
Bleikrystallstruktur **35**, 480 L.
Bleilegierung mit Tellur **34**, 241 L.
Bleinatride **34**, 317.
Bleioxyd, Reduktion im Wasserstoffstrom **36**, 13.
Bleiperjodat **36**, 434 L.
Bleireiche Substanzen, Aufschliefsung mit konz. Schwefelsäure **36**. 127 L.
Bleisalze, Volumetrische Bestimmung **35**, 483 L.
Bleisuboxyd **36**, 266 L.
Bleisuperoxyd, **35**, 229; **36**, 434 L
Bleitetrametaphosphat **36**, 186.
Bleiveränderlichkeit in destilliertem Wasser **34**, 243 L.
Bleiwismutsulfochloride, -bromide, -jodide **35**, 117 L.
Blutlaugensalz, Titration mit Kaliumpermanganat **34**, 143 L.
Borate, Schmelzpunkte **34**, 136 L.
Borax, Zustand in Lösung **35**, 224 L.
Borchlorid, Einwirkung auf Ammoniak **36**, 439 L.
Boride der Metalle, Darstellung **34**, 138 L.
Borsäure, Fluorkalium und Flufssäure **35**, 129.
— Bestimmung **34**, 142 L; **36**, 430 L, 439 L, 443 L.
— Löslichkeit in Säuren **34**, 205.
— Titration **34**, 142 L.
Borsaures Hydrazin **35**, 116 L.
Borstickstoff **34**, 243 L.
Borsulfid, Einwirkung auf Ammoniak **36**, 439 L.
Brechungsindex flüssiger Gemische **36**, 432 L.
Brechweinstein, Elektrolyse **35**, 125 L.
Brom, Elektrolytische Bestimmung **34**, 245 L.
— Extraktion **34**, 141 L.
— Nachweis in Hyposulfiten **35**, 481 L.
— Trennung von Rhodan **35**, 41.
— Verhalten gegen hochgespannte Ströme **35**, 360 L.
— Wertigkeit **34**, 384 L.
Bromide, Nachweis **36**, 429 L.
Bromsäure, Bestimmung **36**, 269 L.
Bromsulfowismutite des Kupfers **35**, 226 L.
Bronze **36**, 426 L.
Brucinreaktion auf Salpeter- und salpetrige Säure **35**, 124 L.
Büretten **35**, 232 L.
— Benutzung von Schwimmern **34**, 140 L.
— für schweflige Säure im Saturationsgase **36**, 272 L, 431 L.
Bürettenschwimmer **35**, 233 L.
Bunsenbrenner **34**, 144 L; **35**, 234 L.

C.

Cadmiumsulfat, theoretische Lösungswärme **34**, 388 L.
Cäsiumbromid, Darstellung, Eigenschaften und Analyse **34**, 377.
Cäsiumchlorid, Darstellung, Eigenschaften und Analyse **34**, 356.
Cäsiumdichlorojodid **34**, 353.

Cäsiumhexathiocarbamidchlorid **34**, 75.
Cäsiumnitrat, Analyse zur Atomgewichtsbestimmung **34**, 374.
Cäsiumthallidoppelsulfate **35**, 121 L.
Cäsium, Revision des Atomgewichtes **34**, 353.
Cäsiumverbindungen **35**, 225 L.
Calcium, Atomgewicht **35**, 118 L. 225 L.
— Bestimmung als Oxalat **35**, 125 L.
— Darstellung **36**, 264 L, 424 L.
— Einwirkung auf alkoholisches Ammoniak **35**, 93.
Calciumäthylat **35**, 102.
Calciumamid, Einwirkung von Äthylalkohol auf — **35**, 101.
Calciumammoniumphosphat **34**, 243 L.
Calciumborid, Darstellung **34**, 242 L.
Calciumhydrid, Einwirkung von Äthylalkohol auf — **35**, 101.
Calciumkarbid **35**, 225 L.
— als Reduktionsmittel **35**, 363 L: **36**, 263 L.
— Theorie der Bildung **35**, 118 L.
Calciumkarbonat als Urtitersubstanz **35**, 481 L.
— Bildungsbedingungen **35**, 119 L.
— Löslichkeit **35**, 119 L.
Calciumnitrit **35**, 393.
Calciumphosphat s. auch Diealciumphosphat.
Calciumsalze, Dichtigkeit **35**, 225 L.
— Leitvermögen **35**, 225 L.
Calciumsilicid **34**, 242 L, 387 L.
Calciumsilikat, Mischungen mit Natriumsilikat. Schmelzpunkte **35**, 187.
— Schmelzpunkt **35**, 187.
Calciumsulfat, Erste anhydrische Modifikation **36**, 332.
— s. auch Gips.
— Zweite anhydrische Modifikation **35**, 194.
Carbide, Gemischte, von Mangan und Calcium **35**, 229 L.
Carbonsäureester, Verseifung **35**, 218 L.
Cerium, Bestimmung **36**, 443 L.
— Neues Verfahren zur Abscheidung aus Gemischen **34**, 246 L.
— Revision des Atomgewichtes **34**, 103, 207.
Cerdioxyd, Jodometrie **36**, 271 L.
Ceriterden, Einwirkung alkoholischer Salzsäure **35**, 366 L.
Ceritmetalle, **34**, 139 L, 244 L.
Ceriumkarbonate und Glucose **35**, 122 L.
Cerium oxalicum medicinale **35**, 121 L, 122 L.
Ceriumoxycarbid **35**, 122 L.
Cerosulfat, Analysen und Zusammensetzung **34**, 214.
— Verhalten beim Entwässern **34**, 230.
Ceroxyd, Neue Beobachtungen über — **34**, 214.
Certetroxyd, Farbe **34**, 222.
— Veränderlichkeit des Gewichtes **34**, 218.
— Zusammensetzung **34**, 211.
Chemie, Entwickelung der — **34**, 383 L.
— Das Studium der — **34**, 255 B.
— Neuere Entwickelung **34**, 254 B.
— s. auch physikalische Chemie.
— für Photographen **36**, 436 B.
Chemische Industrie auf der Düsseldorfer Ausstellung **34**, 254 B; **36**, 280 L.
Chemische Kosmographie **36**, 128 B.
Chemisches Arbeiten, Unfälle **35**, 210 L.
Chemisches Praktikum, **36**, 447 B.
Chemische Zeichensprache, Gebrauch der verschiedenen Arten des Gleichheitszeichens **35**, 210 L.
Chinin, Oxydation durch Chromsäure (Dynamik) **35**, 217 L.

Chlor, Apparat zur Titration **35**, 234 L.
— Darstellung mittels übermangansaurer Salze **34**, 130 L.
— Direkte Vereinigung mit Kohlenstoff **34**, 387 L; **35**, 117 L.
— Elektrolytische Bestimmung **34**, 245 L.
— Reindarstellung **35**, 219 L.
— Vereinigung mit Wasserstoff **34**, 240 L.
— Wertigkeit **34**, 384 L.
Chlorate, Elektrolytische Darstellung und Stromausbeute **34**, 130 L.
— Löslichkeit **35**, 108 L.
— Neue Reaktion **35**, 229 L.
— Umwandlungspunkte der Hydrate **35**, 108 L.
— Volumetrische Bestimmung **36**, 80
— Zersetzung **35**, 220 L.
Chlorhydrat, Bildungswärme **34**, 130 L.
— Zusammensetzung **35**, 113 L.
Chloride, Bestimmung im Harn **34**, 245 L.
Chlorierende Eigenschaften des Salzsäure-Sauerstoffgemisches **35**, 219 L.
Chlorkalk **35**, 225 L, 363 L; **36**, 438, 424 L.
Chlorknallgaskette, E.M.K. **34**, 384 L.
Chlorknallgas, Verhalten **35**, 219 L.
Chlorsäure, E.M.K. **35**, 219 L.
Chlorsulfowismutite des Kupfers **35**, 226 L.
Chlor- und Alkaligewinnung nach Solvay-Kellner **35**, 476 L.
Chlorwasserstoffhaltige Sulfate **34**, 131 L.
Chlorwasserstoff, Löslichkeit **35**, 219 L.
Chlorwasserstoffsäure, Trennung von Cyanwasserstoffsäure **34**, 390 L.
Chrom, Verhalten gegen Salzsäure **35**, 480 L.
— Schmelzpunkt **35**, 366 L.
— s. auch Ferrochrom.
Chromatanalysen, Praxis der — **34**, 392 L.
Chromate **35**, 229 L; **36**, 440 L.
— Volumetrische Bestimmung **36**, 79.
— Wertbestimmung **34**, 143 L.
Chromhydrat, Oxydierbarkeit **35**, 366 L.
Chromit, Auflösung durch Posphorsäure **34**, 386 L.
Chromoverbindungen, Peroxydation **36**, 440 L.
Chromoxyd, Verbindungen mit Tonerde **35**, 121 L.
Chromsäure **34**, 143 L; **36**, 421 L, 428 L.
Chromsesquioxyd, Krystallisation **34**, 245 L.
Chromsesquisulfat, Einwirkung von Salzsäure **35**, 366 L.
Chromverbindungen, Konstitution **35**, 229 L, 367 L.
Covolumina der chemischen Elemente **34**, 413.
Cupriammoniumverbindungen **35**, 226 L.
Cuprichloride, ammoniakalische **35**, 365 L.
Cuprihydrat, Einwirkung auf Metallsalze **34**, 137 L, 389 L.
Cupriammoniaksulfate **36**, 265 L.
Cuprorhodanid, Einfluſs von Salzsäure auf die Fällung von — **34**, 246 L.
— Einwirkung auf Kaliumcyanid **34**, 138 L.
Cuprothiocarbamidbromide **34**, 66.
Cuprothiocarbamidchloride **34**, 63.
Cuprothiocarbamidcyanide **34**, 68.
Cuprothiocarbamidjodide **34**, 67.
Cuprothiocarbamidnitrat **34**, 68.
Cuprothiocarbamidoxalat **34**, 69.
Cuprothiocarbamidsulfat **34**, 68.
Cyanide, Autoreduktion **36**, 437 L.
— Konstitution **36**, 422 L; 437 L.
Cyanidlösungen, E.M.K. von Metallen in — **34**, 127 L.

Cyanwasserstoff, **35**, 231 L; **36**, 128 L, 437 L.
— Trennung von Chlorwasserstoffsäure **34**, 390 L.

D.

Dämpfe, Bestimmungsmethode der Zusammendrückbarkeit **35**, 210 L.
— Zusammensetzung **36**, 120 L.
Dampfdichte und Verdampfungswärme, Zusammenhang **35**, 211 L.
— von Metalldämpfen **36**, 255 L.
Dampfdichteapparat **36**, 445 L.
Dampfdrucke, Bestimmung geringer — **36**, 119 L.
Dampfdruck, Einfluſs von Salzen und anderen Substanzen auf den — von Ammoniaklösung **34**, 137 L.
— Mischungen mit minimalem und maximalem — **35**, 214 L.
— des Selenwasserstoffs **34**, 133 L.
— System. Wasser, Aceton, Phenol **34**, 126 L; **35**, 108 L; 356 L.
— ternärer Gemische **36**, 257 L.
— und Siedepunkt von Flüssigkeitsgemischen **35**, 108 L; **36**, 415 L.
Dampfüberhitzer **36**, 272 L.
Dampfzusammensetzungen, Studien über — **35**, 356 L.
Dephlegmatoren **35**, 233 L.
Depolarisation der Wasserstoffelektrode durch aromatische Körper **35**, 216 L.
Destillation binärer Gemische **36**, 257 L.
— fraktionierte als quantitative analytische Methode **35**, 124 L.
— Gleichzeitige zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten **35**, 357 L.
Destillationsapparate **35**, 128 L; **36**, 430 L.
Diacidodiaquodiamminchromsalze **34**, 245 L.
Dialysator, neuer **35**, 484 L.
Diamant, Darstellung und Bildung **35**, 117 L: 223 L; 362 L; **36**, 263 L.
Diamant, Umwandlung in Kohle **36**, 422 L.
Diaphragmen, **34**, 127 L; **35**, 358 L; **36**, 444 L.
Diazoverbindungen, Die — **35**, 381 B.
Dicalciumphosphat, Löslichkeit **34**, 134 L.
Dichromate **35**, 229 L.
Dichte, Benutzung zur chem. Analyse fester Körper **34**, 140.
— Bestimmung mittels des Aräometers **36**, 255 L.
— s. auch Dilatometer.
— Vergleichende Untersuchung in verschiedenen Elementgruppen **35**, 106 L.
— von Calcium- und Bariumsalzen **35**, 225 L.
— von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenoxyd **35**, 212 L.
— von Magnesiumchloridlösungen **34**, 137 L; 388 L.
— wahre chem. Verbindungen **34**, 238 L; **36**, 255 L.
— Wasser-Alkohol-Mischungen **36**, 432 L.
Didymoxalat **35**, 366 L.
Didym und praseodymhaltiges Lanthan **35**. 366 L.
Dielektrika, Leitfähigkeit flüssiger — **34**, 239 L.
Dielektrizitätskonstante von Lösungsmitteln **35**, 215 L.
— von Paraffinen **34**, 135 L.
Diffusion, Rückschreitende — der Elektrolyte **35**, 107 L.
— von Wasserstoff durch Platin **35**, 218 L.
Dilatometer, neues **34**, 247 L.
Dimercuriammoniumnitrit und seine Halogenderivate **35**, 120 L.
Dimetaphosphate **36**, 146.
Dispersion des Selens **35**, 221 L.
Dissoziation, Elektrolytische **35**, 112 L; **36**, 133 B, 432 L.
— Selenwasserstoff **34**, 133 L.
— Thermisches Äquivalent **35**, 116 L.

Dissoziation, Wasser und Wasserdampf **35**, 217L; **36**, 259 L.
— Zweibasische Säuren **35**, 475 L.
Dissoziationsspektren **35**, 217 L.
Dissoziierende Verbindungen, Schmelzpunkt **34**, 126 L.
Dithionatbildung durch Elektrolyse **35**, 221 L.
Dithionsäure, Bildung **34**, 131 L; **35**, 361 L; **36**, 262 L.
Doppelphosphate, Nachweis **35**, 368 L.
Doppelsalze, Konstitution **34**, 138 L.
— Löslichkeit und Zersetzlichkeit **35**, 110 L.
— Lösung der — **35**, 216 L.
— tetragene (Kainit) **34**, 145.
— von Magnesiumkarbonat **34**, 260.
— von Selenaten **34**, 386 L.
— Zahl der Bildungstemperaturen bei tetragenen — **34**, 145.
Drehungsvermögen, s. optisches Drehungsvermögen.
Druck, Innerer der chem. Elemente **34**, 419.
— osmotischer, einiger Lösungen **35**, 110 L.
Dynamik, Anorganische Fermente **35**, 112 L.
— Arsenige Säure und Jod **36**, 262 L.
— Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper **35**, 27.
— Chlorate **35**, 220 L.
— Einfluſs des Lichtes **36**, 433 L.
— Elemente der — **36**, 416 L.
— Flufssäure und Borsäure **35**, 140.
— Hydratationsgeschwindigkeit des Calciumsulfates **36**, 332.
— Hydratationsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure **35**, 116 L.
— Kaliumsulfat, Jodwasserstoff und phosphorige Säure **36**, 121 L.
— Kondensationskerne **36**, 119 L.
— Molekulare Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit **36**, 257L.
— Momentane Reaktionen und Dissoziationstheorie **35**, 111 L.
— Nickelkohlenoxyd **34**, 389 L.
Dynamik, Oxydationsmechanismus Ceriumkarbonat und Glucose **35**, 122 L.
— Oxydation von Ferrosalz durch Chromsäure **36**, 440 L.
— Photochemische **35**, 217 L.
— Reaktionsverhinderung **35**, 112 L.
— Schwefelsäurefabrikation **34**, 127 L; **36**, 256 L.
— s. auch Katalyse.
— Theorie **35**, 112 L; 218 L.
— Übergangspunkt **35**, 359 L; **36**, 260 L.
— Verlangsamte Verbindung von Basen und Säuren **36**, 256 L.
— Verseifung **35**, 218 L.

E.

Einrichtung elektroanalytischer Laboratorien **35**, 244 B.
Eisen-Aluminiumlegierungen **34**, 139 L.
Eisenanalyse **35**, 369 L; **36**, 271 L.
Eisen, Ausdehnungskoeffizient bei niedriger Temperatur **35**, 213 L.
— Bestimmung des Arsens **34**, 391 L.
— Bestimmung von Mangan in — **35**, 126 L.
— Bestimmung neben Zirkon **34**, 393, **36**, 302.
— Darstellung von reinem — **36**, 267 L.
— Direkte Erzeugung **34**, 389 L.
— Elektrolytische Bestimmung von Kupfer in — **35**, 126 L.
— Festigkeit **36**, 426 L.
— Gehalt an Calcium und Magnesium **35**, 228 L.
— Gleichgewicht mit Kohlenstoff **34**, 135 L.
— Leitvermögen **35**, 228 L.
— Krystallisation **34**, 389 L.
— Peroxydbildung **36**, 440 L.
— Schwefelbestimmung **34**, 246 L.
— s. auch Spiegeleisen.
— s. auch Stahl.

Eisen, Stickstoffübertragende Wirkung **36**, 440 L.
— Trennung von Zink und Alkalimetallen **36**, 443 L.
— und Nickelblöcke, Technische Analyse **36**, 443 L.
— Verbindung mit Silicium **35**, 122 L.
— Volumetrische Bestimmung **34**, 141 L; **35**, 126 L, 483 L; **36**, 82, 430 L.
Eisenoxyd, Krystallisation **34**, 244 L.
— in alkoholischer Lösung **36**, 267 L.
— Reduktion im Wasserstoffstrom **36**, 21.
— und Tonerde bei Weifsglut **34**, 139 L.
— Hydrogel **36**, 382.
— Hydrosol **36**, 382.
Eisensesquisulfat, Einwirkung von Salzsäure **35**, 366 L.
Eisenreiche Substanzen, Aufschliefsung mit konz. Schwefelsäure **36**, 127 L.
Eisensulfate, Entstehung der natürlichen — **34**, 139 L.
— Konstitution **34**, 139 L.
Elastizitätsmodul der chemischen Elemente **34**, 419.
Elektrische Effluvien, Bildung von Ozon **34**, 131 L.
Elektrische Heizung und Öfen **35**, 127 L, 128 L.
Elektroaffinität **34**, 180. 239 L; **36**, 120 L, 420 L.
Elektroanalyse **35**, 369 L; **36**, 441.
— Blei **35**, 126 L.
— Chlor, Brom, Jod **34**, 245 L.
— Elektroden **35**, 233 L.
— Erkennung der Beendigung **36**, 269 L.
— Kupfer in Eisen **35**, 126 L.
— Mantelelektroden **35**, 124 L.
— Mikrobrenner **34**, 392 L.
— Rotierende Kathode **35**, 414.
— Vanadin **35**, 125 L.
— Waschvorrichtung **36**, 272 L.
Electrochemical Analysis **36**, 279 B.
Elektrochemie, Jahrbuch 1901 **34**, 252 B.
— hoher Temperaturen **36**, 432 L.
Elektrochemische Metallindustrie in Deutschland **34**, 388 L.
— Theorien **36**, 416 L.
Elektrolyse als Grundlage der Acidimetrie **36**, 268 L.
— Anodische Oxydation von Metallen **34**, 86.
— Bildung schwer löslicher Niederschläge **35**, 111 L.
— Blei als Anode in Alkalien **36**, 265 L.
— Depolarisation **36**, 419 L.
— Durchgang des Stromes durch die Zelle **36**, 417 L.
— Einwirkung der Halogene auf Alkalien **36**, 420 L.
— Gültigkeitsbereich des Faradayschen Gesetzes **34**, 127 L.
— Kathodische Zerstäubung **34**, 286.
— mit Mittelleitern **36**, 432 L.
— Primäre oder sekundäre Wasserstoffentwickelung **34**, 286.
— Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberkathoden **35**, 110 L.
— s. auch Überspannnng.
— Reststrom **36**, 417 L.
— Stativ **34**, 392 L.
— Stromausbeute bei der Bildung der Hypochlorite und Chlorate **34**, 130 L.
— Stromstärke und sichtbare — **35**, 359 L.
— Unipolare Ströme **35**, 359 L.
— von geschmolzenem Ätznatron **36**, 443 L.
— von Salzgemischen **35**, 476 L.
— von Schwefelsäure bei konstantem Potential **34**, 9.
— Widerstandsfähigkeit von Graphitelektroden **34**, 247 L.
— Widerstandsfähigkeit von Platin- und Platiniridiumanoden **34**, 247 L; **35**, 121 L.
— Zerfallen der Anode **36**, 121 L.

Elektrolyse, Zerstäubung der Kathoden **35**, 110 L.
Elektrolyte, Gefrierpunkterniedrigungskonstante **35**, 213 L.
— Leitvermögen gemischter — **35**, 215 L.
— Rotation im magnetischen Feld **35**, 216 L.
— Rückschreitende Diffusion **35**, 107 L.
— Spektrum **36**, 433 L.
Elektrolytische Dissoziation, Theorie der — **35**, 214 L.
Elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel **35**, 475 L.
Elektrolytische Leitung in Gasen **36**, 258 L.
Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel **35**, 215 L.
Elektromotorische Kräfte, Untersuchungen von — **35**, 109 L.
Elektromotorische Kraft der Amalgame **36**, 225.
— der Chlorknallgaskette **34**, 384 L.
— der Metalle in Cyanidlösungen **34**, 127 L.
— des Ozons **35**, 478 L; **36**, 367, 122 L.
Elektromotorisches Verhalten der Kadmiumamalgame **36**, 125 L.
— der Unterchlorigen Säure und Chlorsäure **35**, 219 L, 477 L.
Elektronen, Natur der — **36**, 260 L.
Elektronentheorie und Radioaktivität **34**, 385 L.
Elektronen und Radioaktivität **36**, 259 L.
Elementaranalyse, neue Methode **36**, 127 L.
— Vereinfachung **36**, 268 L.
Elemente, chemische, Anwendung der Gleichung von van der Waals **34**, 413.
— Ist Argon ein Element? **34**, 133 L.
— Klassifikation **35**, 211 L.
— Periodisches System **34**, 238 L.
— s. auch Radioaktivität.
— Stellung der seltenen — im periodischen System **35**, 106 L.
Elemente, chemische, Tellurische Verbreitung **36**, 255 L.
Elemente, galvanische, s. auch Ketten.
— s. auch Normalelemente.
— Krystalled. Leclanchézellen **36**, 265 L.
— Untersuchung verschiedener **35**, 110 L.
Emanationskörper der Pechblende **36**, 439 L.
Encyklopädie der Photographie **36**, 449 B.
Energieausbeute bei der elektrolytischen Darstellung von Hypochloriten und -chloraten **34**, 130 L.
Erdalkaliarsenide **35**, 119 L.
Erdalkalihydrosulfite **36**, 262 L.
Erdalkalilaugen, Einwirkung auf Kieselsäure **35**, 149.
Erdalkalimetalle, ultrarote Spektren **35**, 225 L.
Erdalkalisilikate **35**, 85, 336, 479 L.
Erden, Sulfide. Phosphoreszenz **34**, 128 L.
— s. auch seltene Erden.
Erhärtungs- und Hydratationsvorgänge einiger Sulfate **35**, 201.
Erstarrungswärme des Ammoniaks **35**, 116 L.
Essigsäure, Komplexe Moleküle in Chloroformlösung **35**. 109 L.
Estrichgips **36**, 237.
Explosion durch Hitze **34**, 383 L.
— Einflufs des Druckes **36**, 431 L.
Explosionen durch komprimierten Sauerstoff **35**, 360 L.
Explosivstoffe, Zur mechanischen Theorie der — **34**, 255 B.
Extraktionsapparate, **34**, 144 L, 247 L, 392 L; **35**, 128 L, 234 L, 371 L, 484 L; **36**, 272 L, 431 L.

F.

Faktor *i*, Verlauf bei mäfsig konzentrierten Lösungen **34**, 126 L.
Faradaysches Gesetz, Gültigkeitsbereich **34**, 127 L.
Farbe des Selens **35**, 221 L.
— jodhaltiger Verbindungen **36**, 261 L.

Farbreaktion, neue, des Hydroxylamins **34**, 133 L.
Fermente **35**, 112 L; **36**, 416 L.
Ferrochrom, Auflösung durch Phosphorsäure **34**, 386 L.
Ferrocyanide d. Kadmiums 35, 120 L.
Ferrocyankalium, Titration mit Kaliumpermanganat **34**, 142 L.
Ferronickel, Thermoelektrizität **34**, 139 L.
Ferrosalze, Oxydation durch freien Sauerstoff **34**, 244 L.
— Jodometrie **36**, 443 L.
Ferrosilicium, Auflösung durch Phosphorsäure **34**, 386 L.
— Bestimmung des Siliciums mit Natriumsuperoxyd **34**, 142 L.
Ferro- und Ferricyanide, Jodometrie **35**, 369 L.
Ferroferricyanid, Reaktion mit Oxalsäure **34**, 140 L.
Festschrift zur Säkularfeier der Naturhistorischen Gesellschaft in Nürnberg **35**, 383 B.
Filtrierpapier als Fehlerquelle in der analytischen Chemie **35**, 481 L.
Filtrierpresse für Laboratorien **34**, 143 L.
Flammen, salzhaltige, Ionengeschwindigkeit **35**, 215 L.
Flüssigkeiten, Physikalische Reinheit **35**, 355 L.
Fluor, Atomgewicht **36**, 311.
Fluoreszenz **35**, 217 L; **36**, 422 L.
Fluorkalium, Borsäure und Flufssäure **35**, 129.
Fluormolybdate **35**, 229 L.
Fluor, Quantitative Bestimmung **36**, 269 L.
— Wertigkeit **34**, 384 L.
Flufssäure, Fluorkalium und Borsäure **35**, 129.
— Gehaltsbestimmung **34**, 141 L.
Forensisch-chemische Ausmittelung der Gifte **34**, 255 B.
Fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Isopentan **35**, 369 L.
Funkenspektrum, Einflufs der Selbstinduktion **35**, 359 L.

G.

Galvanische Elemente s. Elemente.
Gasanalyse **34**, 141 L, 144 L, 245 L; **35**, 124 L; **36**, 127 L, 269 L, 431 L.
Gasdruckgesetz zwischen 75 und 150 mm Quecksilberdruck **35**, 211 L.
Gase der Atmosphäre **35**, 220 L.
— elektrisches Leitvermögen **35**, 215 L.
— Entwickler **36**, 431 L.
— Jonisation **34**, 128 L.
— Lösungen in Flüssigkeiten **35**, 108 L.
— Reinigungsapparat **35**, 484 L.
— siehe auch Dämpfe.
— siehe auch Druck u. Partialdruck.
— spez. Wärme **36**, 414 L.
Gasgemische, Verflüssigung — **34**, 384 L.
Gasgleichung von van der Waals. Anwendung auf die Elemente **34**, 413.
Gashydrate, Zusammensetzung **35**, 108 L; **36**, 414 L.
Gefrierpunkte von Lösungen von Fluorkalium, Borsäure und Flufssäure **35**. 133.
Gefrierpunkt **36**, 119 L, 432 L.
Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch konzentrierte Lösungen **35**, 213 L.
— des Wasserstoffsuperoxyds **34**, 130 L.
Gefrierpunktserniedrigungskonstante, Bestimmung für Elektrolyte **35**, 213 L.
Gefrierpunktsmethode, Differentialmethode **36**. 256 L.
Generatorgas, Analyse **35**, 231 L.
Gewichte, s. auch Tropfengewichte.
Gewicht, spezifisches, siehe Dichte.
Gewichtsbestimmung kleiner Massen **36**, 267 L.
Gifte, Elemente der forensisch-chemischen Ausmittelung **34**, 255 B; **36**, 277 B.
Gips **34**, 137 L; **35**, 363 L, 479 L; **36**, 438 L.

Gips, siehe auch Anhydrid.
Glas, Auflösung durch Phosphorsäure **34**, 386 L.
— Reduktionen und Oxydation in geschmolzenem — **34**, 127 L.
— Schmelzpunkte der Borate und Silikate, welche das — bilden **34**, 136 L.
— Theorie von Zalkowski **35**, 121 L.
Glaubersalz, siehe Natriumsulfat.
Gleichgewicht, Berechnung der Konstante **35**, 211 L.
— Calciumkarbidbildung **35**, 119 L.
— Calciumkarbonatlösungen **35**. 119 L.
— Einfluss des Lichtes **35**, 217 L.
— heterogenes, vom Standpunkt der Phasenlehre **34**, 248 B.
— monovariantes System **35**, 356 L.
— multipler Punkt. Gleichung **35**, 356 L.
— Phosphate **34**, 134 L.
— Sauerstoffelektroden **34**, 22.
— Schwefelsäurefabrikation **36**, 256 L.
— siehe auch Systeme.
— Silberchlorid, Silberoxyd, Kaliumchlorid **36**, 419 L.
— Sulfide und Selenide mit Wasserstoff **34**, 240 L.
— Untersuchungen über die Neutralisation der Phosphorsäure **34**, 134 L.
— Wasserstoff und Sauerstoff **34**, 29.
— zwischen einem festen Körper und seiner gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen **34**, 238 L.
Gleichheitszeichen, Gebrauch des — in der Chemie **35**, 210 L.
Glukose und Ceriumkarbonate **35**, 122 L.
— Volumetrische Bestimmung **34**, 141 L.
Gold, Bestimmung **35**, 232 L; **36**, 128 L.
— Einwirkung von Selensäure auf — **35**, 115 L.
— Fällung des krystallinischen durch Formaldehyd **35**, 329; **36**, 439 L.
— kolloidales **35**, 227 L.
— Schmelzpunkt **35**, 108 L; **35**, 115 L.
Goldchlorid-Chinolin **36**, 109.
— Einwirkung von Salze auf — **35**, 365 L.
—-Pyridin **36**, 109.
Goldelektrode, Lichtempfindlichkeit **36**, 433 L.
Goldtellurid, Vorkommen **35**, 121 L.
Gold- u. Silberlegierungen aus ägyptischen Gräbern **34**. 138 L
Graphit **35**, 223 L.
Graphitelektroden, Widerstandsfähigkeit **34**, 247 L.
Graphit, Geschichte der Entdeckung des künstlichen **35**, 117 L; **35**, 362 L.
Grubengas, Signalapparat **34**, 143 L.
Grundbegriffe, die — der modernen Naturlehre **35**, 379 B.
Grundrifs der reinen und angewandten Elektrochemie **36**, 449 B.
Grundzüge der Photographie **35**, 384 B.

H.

Halleffekt **36**, 417 L.
Halogene **34**, 384 L; **36**, 427 L.
Handbuch der anorganischen Chemie IV. Band **35**, 377 B.
— der Elektrochemie **36**, 135 B.
— der Sodaindustrie **36**, 445 B.
Härte der chemischen Elemente **34**, 419.
Harn, Gasvolumetrische Bestimmung der Chloride und Phosphate im — **34**, 245 L.
Hartblei, Analyse durch Bestimmung des spez. Gewichtes **36**, 430 L.
Hartsalz **34**, 160; **36**, 424 L.
Heilquellen, Die physikalisch-chemische Beschaffenheit der — W. Meyerhoffer **36**, 434 B.
Heliumspektrum **36**, 260 L.
Herd, der chemische. Neukonstruktion **34**, 144 L.
Hochofenschlacke **36**, 422 L.
Holzkohle, Wirkung auf eine Lösung von kolloidalem Arsensulfur **34**, 410.

Hydratbildungen **35**, 356 L.
Hydrate, Arsensäure **35**, 116 L.
— Chlorate **35**, 108 L.
— Natriumkarbonats, Feststellung derselben **34**, 387 L.
— Natriumsulfats **34**, 136 L.
Hydratation der Metaphosphorsäure **34**. 134 L.
Hydratationsgeschwindigkeit von Sulfaten **35**, 202.
Hydratations- und Erhärtungsvorgänge einiger Sulfate **35**, 201.
Hydraulische Bindemittel. Theorie **35**, 121 L.
Hydrazinborate **35**, 116 L.
Hydrazin, Katalyse **35**, 116 L; **35**, 221 L.
Hydrazinsalze, Anwendung in der qualitativen Analyse **36**, 268 L.
Hydrazin, Titrimetrische Bestimmung **36**, 270 L.
Hydride der alkalischen Erden **35**, 225 L.
Hydrogel, Absorptionsverbindungen **36**, 380.
— Eisenoxyd **36**, 382.
— der Kieselsäure. Einwirkung von höherer Temperatur auf das — **34**, 135 L; **36**, 393.
Hydrolyse, Pseudosäuren und Salze **34**, 127 L.
Hydroschweflige Säure. Beiträge zur Kenntnis der — **34**. 43.
Hydrosol, Eisenoxyd **36**, 382.
— Kieselsäure **36**, 393.
Hydrosulfite, Reduktionswirkung **34**, 49.
— Theorie der — **34**, 60.
— Verhalten bei der Oxydation **34**, 51.
— Zerfall **34**, 56.
— Zusammensetzung **34**, 45.
Hydroperoxyde, Frage nach der Existenz höherer **34**, 130 L.
Hydroperoxyd, s. auch Wasserstoffsuperoxyd.
Hydrotetroxyd **36**, 261 L.
Hydroxylamin, **36**, 268 L, 442 L.
Hydroxylaminkatalyse **35**, 116 L.
Hydroxylamin, neue Farbreaktion **34**, 133 L.
Hydroxylaminverbindungen **36**, 123 L.
Hydrüre, Kaliumhydrür **34**, 136 L.
— Natriumhydrür **34**, 136 L.
— Strontiumhydrür **34**, 137 L.
Hypobromite **35**, 360 L.
Hypochlorite, Beständigkeit **35**, 360 L.

I; J.

Jahrbuch für Elektrochemie **34**, 252 B.
— für Photographie u. Reproduktionstechnik. 1902 **35**, 384 B.
— technisch-chemisches. 1900 **34**, 253 B.
Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau **36**, 135 B.
i-Faktor, Verlauf bei wässerig-konzentrierten Lösungen **34**, 126 L.
Indikatoren **34**, 140 L; **35**, 368 L; **36**, 126 L.
Indiumchlorid, Chinolinchlorhydrat **36**, 102.
—-Pyridin **36**, 101.
Indiumchlorid - Pyridinchlorhydrat **36**, 101.
Industrie, Die chemische — auf der Düsseldorfer Ausstellung **34**, 254 B.
Jod, Atomgewicht **35**, 220 L.
— Elektrolytische Bestimmung **34**, 245 L.
— Nachweis in Gegenwart von Hyposulfiten **35**, 481 L.
— reines **35**, 113 L.
— System mit Schwefel **35**, 221 L.
— Wertigkeit **34**, 384 L.
Jodeosin als Indikator **35**, 123 L; **35**, 230 L; **35**, 368 L.
Jodide **34**, 230 L; **36**, 269 L; 429 L.
— Volumetrische Bestimmung **35**, 230 L; **36**, 78.
Jodkalium, Molekularzustand in Phenol **35**, 363 L.
Jodmolybdänsäure **34**, 447.
Jodometrie der Hypophosphite **36**, 442 L.

Jodometrie, Genauigkeit **36**, 269 L.
— der Superoxyde von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, Natrium **36**, 128 L.
Jodpentafluorid **36**, 261 L.
Jodsäuren, s. auch Orthoperjodsäure
Jodstärke **36**, 122 L.
Jodsulfowismutite von Kupfer **35**, 226 L.
Ionen, Beweglichkeit **34**, 247 L, **35**, 215 L.
— Beweglichkeit, s. auch Überführung.
— Existenz in Lösungen **36**, 258 L.
— Phänomene an Farbstoffen **35**, 358 L.
— Temperaturkoeffizient **35**, 216 L.
— Therapeutische Wirkung **35**, 357 L.
— Wanderung, s. auch Überführungszahlen.
— Wirkungen **36**, 418 L.
Ionisation der Gase **34**, 128 L; **36**, 417 L.
Journal of the Chemical and Metallurgical Society of South Afrika **34**, 253 B.
Iridiumchlorid-Pyridin **36**, 105.
Iridiumdoppelnitrite **35**, 227 L.
Iridiumverbindungen **36**, 266 L.
Isomerie, Unterscheidung von Polymorphin **35**, 213 L.

K.

Kadmium, Doppelsalze mit Quecksilber **34**, 243 L.
— Legierungen mit Baryum und Calcium **35**, 120 L.
— Legierung mit Magnesium **35**, 226 L.
— Siedepunkt **35**, 115 L.
Kadmiumamalgame **36**, 210.
— Elektromotorische Kraft **36**, 125 L.
Kadmiumferrocyanide **35**, 120 L.
Kadmiumhalogenide, Fällung durch Schwefelsäure **35**, 364 L.
Kadmiumnitrit **35**, 402.
Kadmiumoxyd, Reduktion im Wasserstoffstrom **36**, 15.
Kadmiumrhodanate **35**, 364 L.
Kadmiumsulfat, Umwandlungspunkt des Hydrats **36**, 425 L.
Kadmiumsuboxyde **35**, 364 L.
Kadmiumwismutkohlticyanid **36**, 126 L.
Kainit **34**, 145.
— Bildungstemperaturen **34**, 145.
— Formel **34**, 159.
— Technologie **34**, 163.
Kalender für Elektrochemiker 1903. **35**, 383 B.
Kaliapparat **34**, 143 L, 392 L; **36**, 444 L.
Kalibestimmung, Abkürzung **36**, 271 L.
Kalium, Atomgewicht **34**, 379.
— quantitative Bestimmung mit Pikrinsäure **34**, 142 L.
— Volumetrische Bestimmung als Kaliumwismutthiosulfat **36**, 325.
Kaliumchlorat, Elektrolytische Reduktion **36**, 261 L, 434.
— Explosion durch Hitze **34**, 240 L.
Kaliumchlorid, Analyse zur Atomgewichtsbestimmung **34**, 367.
Kaliumcyanid, Einwirkung auf Kupferrhodanür **34**, 138 L.
Kaliumdimetaphosphat **36**, 174.
Kaliumdivanadyloxalat **36**, 286.
Kaliumhydrür, Darstellung und Eigenschaften **34**, 136 L, 424 L.
— Einwirkung auf Äthyljodid und Chlormethyl **34**, 242 L.
Kaliumkarbonat, Elektrolyse **36**, 422 L.
Kaliummagnesiumkarbonat Doppelsalze **34**, 269.
Kaliummetavanadat, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf — **35**, 117 L.
Kaliumnitrat, Analyse zur Atomgewichtsbestimmung **34**, 373.
Kaliumpermanganat-Titerstellung **36**, 268 L.
Kaliumsulfatdivanadylsulfat **35**, 174.
Kaliumtetrathiocarbamidjodid **34**, 75.

Kaliumthoriumkarbonat **35**, 436.
Kaliumthoriummalat **35**, 446.
Kaliumthoriumoxalat **35**, 438.
Kaliumthoriumsulfat **35**, 433.
Kalium, titrimetrische Bestimmung als Kaliumwismutthiosulfat **36**, 325.
Kaliumtrivandylsulfit **35**, 182.
Kaliumvandylrhodanid **36**, 292.
Kaliumvandylsulfat **35**, 178.
Kaliumvandylsulfit **35**, 184.
Kaliumwasserstoff, Theorie der Entstehung **34**, 290.
Kaliumwolframbronze **36**, 267 L.
Kalk, Eigenschaften des geschmolzenen — **34**, 242 L.
Kalkphosphate. Abbau durch Ammoncitratlösung **36**, 436 L.
Kanalstrahlen, chemische Wirkungen **36**, 260 L.
Karbonate, Bestimmung kleiner Mengen **34**, 142 L.
— Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf — **35**, 118 L.
— Gasvolumetrische Bestimmung **34**, 141 L.
Katalyse, **34**, 385 L; **35**, 218 L; **36**, 260 L.
— Fermentwirkung **36**, 416 L.
— Hydratation von Sulfaten **35**, 203.
— Hydrazin **35**, 116 L, 221 L.
— Hydroxylamin **35**, 116 L.
— Jodwirkung **35**, 112 L.
— Knallgas **34**, 27.
— Oxydationserreger **36**, 440 L.
— Vorlesungsversuche **35**, 218 L.
— Wasserstoffionen **36**, 121 L.
— Wirkung des Aluminiumchlorids **36**, 435 L.
Kathodenstrahlen **34**, 128 L.
Ketone, Verhalten gegen Teslaströme **34**, 239 L.
Ketten, Galvanische, Chlorknallgas **34**, 384 L.
— Einwirkung zweier Salzlösungen **36**, 259 L.
— gasförmige Lösungsmittel **35**, 215 L.
— Konzentrationsketten mit nicht mischbaren Lösungsmitteln **35**, 216 L.
Ketten, Oxydations- und Reduktionsketten **35**, 110 L.
— s. auch Elemente, galvanische.
— Säure-Alkalien **35**, 359 L.
— Verfahren zur Feststellung der elektrolytischen Wirkung **35**, 110 L.
— Wasserstoff-Ozonkette **35**, 114 L.
— Wechselwirkung zweier Flüssigkeiten **35**, 216 L.
Kiese, Bestimmung des Kupfers **34**, 142 L.
Kieselsäure **35**, 479 L.
— Beiträge zur Kenntnis der — **35**, 16.
— Bestimmung **35**, 125 L; **36**, 443 L.
— Darstellung reiner — **34**, 457.
— Hydrogel **34**, 135 L; **36**, 393.
— Hydrosol **36**, 393.
— Zur Kenntnis der — **34**, 455.
Kinetik, chemische s. Dynamik u. Katalyse.
Kinetische Theorie, Wärmeloser Zustand **35**, 107 L.
Kipp'scher Apparat **34**, 392 L; **35**, 128 L.
Kjeldahlapparat **36**, 431 L.
Knallgas, Katalyse **34**, 27.
Kobalt, Trennung von Nickel **35**, 232 L; **36**, 426 L.
Kobaltchloride, Farbenveränderung **35**, 228 L.
Kobaltoxyd, Reduktion im Wasserstoffstrom **36**, 19.
Kobaltprobe, Qualitative **35**, 232 L.
Kobaltsilicid **36**, 123 L.
Kohlekalorimeter **36**, 272 L.
Kohlendioxyd, Bestimmung in Luft **36**, 271 L.
— Zustand in wässeriger Lösung **36**, 437 L.
Kohlenoxyd, Bestimmung durch Kupferchlorür **35**, 230 L.
— in Luft **36**, 271 L.
— Flüssige Oberflächenspannung und Dochte **35**, 212 L.
— im Bunsenbrenner **36**, 437 L.
— Einwirkung **36**, 419 L, 437 L.
— Löslichkeit in binären organ. Gemischen **35**, 214 L.

Kohlensäure, Einwirkung auf Metalloxyde **34**, 127 L.
— feste Aufbewahrung **35**, 223 L.
— feste Ausdehnungskoeffizient **35**, 213 L.
— Gasvolumetrische Bestimmung **34**, 141 L.
— Regulierventil für flüssige — **34**, 247 L.
Kohlenstoff **35**, 223 L; **36**, 422 L, 437 L.
— Bestimmung bei Gegenwart von Osmium **35**, 125 L.
— Bestimmung im Stahl **34**, 246 L, 391 L; **35**, 370 L.
— Direkte Vereinigung mit Chlor **34**, 387 L; **35**, 117 L.
— Fähigkeit Ionen zu bilden **35**, 362 L.
— Gleichgewicht mit Eisen **34**, 135 L.
— Schmelzung **35**, 117 L.
Kohlenstoffmonosulfid, Darstellung **34**, 187; **36**, 422 L.
Kohlenstoffspektrum **35**, 362 L.
Kohlenwasserstoffe, Associationsgrad **34**, 135 L.
Kolloide, Arsensulfürlösungen-Fällung **34**, 410.
— Aussfällung durch Elektrolyte **34**, 126 L.
— Baryumsulfat als Reagens auf kolloidale Metalllösungen **34**, 238 L.
— Erstarrungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure **35**, 479 L.
— Gold **35**, 227 L; **36**, 425 L.
— Hydroxyde **36**, 416 L.
— Kieselsäure **35**, 16.
— Klassifikation **36**, 340.
— Lösungen **35**, 474 L.
— Metalllösungen aktivierende Eigenschaften **35**, 477 L.
— Natur derselben **35**, 21.
— Physikalische Zustandsänderungen **34**, 384 L; **36**, 416 L.
— Platinwirkung auf Peroxydschwefelsäure **34**, 132 L.
— Quecksilber **35**, 226 L.
— Quecksilberoxyd **35**, 226 L.
— Silber **35**, 227 L; **36**, 126 L, 425 L.
Kolloide, Silberoxyd **35**, 227 L.
— Theorie **36**, 136 B.
— Zustand und Eigenschaften **34**, 126 L.
Kolorimetrie, arsenigen Säure **35**, 368 L.
— Borsäure **34**, 142 L; **35**, 484 L.
— Salpetersäure **34**, 141 L.
— Schwefelbestimmung **35**, 484 L.
— Schwefelbestimmung im Eisen **34**, 246 L.
Komplexe Antimonverbindungen **35**, 222 L.
Komplexe Ionen, Existenz **35**, 215 L.
Komplexe Quecksilbersalze **35**, 480 L.
Komplexe Salze des Osmiums **35**, 227 L.
Komplexe Thoriumweinsäure **35**, 440.
Kompressionskoeffizienten der chem. Elemente **34**, 424.
Kontaktwirkungen-Apparat **35**, 371 L.
Konstitution der Antimonpentachlorid-Chromchlorid-Doppelsalze **36**, 349.
Konstitutionsbestimmungen durch Überführungsversuche **34**, 202; **35**, 48.
Konversationslexikon **35**, 372 B; **36**, 274 B.
Konzentrationsketten mit nicht mischbaren Lösungsmitteln **35**, 216 L.
Korund, Krystallographische Konstanten **34**, 389 L.
Kryolith, **36**, 423 L.
Krystalle, Beobachtungen über das Wachstum der Alaune — **35**, 107 L.
— Flüssige — **35**, 414 L.
— Primitivform **35**, 107 L.
— s. auch Mischkristalle.
Krystallinischer Zustand, Beziehung zum flüssigen **35**, 212 L.
Krystallisation von Schmelzflüssen **35**, 212 L.
Krystallisationsgeschwindigkeit, molekulare Verminderung **36**, 257 L.

Kritische Daten und Assoziationsgrad der höheren Kohlenwasserstoffe **34**, 135 L.
Kritische Erscheinungen, Theorie **35**, 212 L.
Kritische Gröfsen-Erweiterung des Begriffes **35**, 212 L.
Kritische Konstanten, Neue Messungen **34**, 238 L.
Krypton, Atomgewicht **35**, 116 L.
Kühler **34**, 144 L, 247 L; **35**, 128 L, 234, 483 L.
Kupfer, Acetylenkupfer **34**, 453.
— Aluminiumlegierungen **34**, 139 L.
— Analyse des industriellen — **34**, 142 L, 246 L.
— Legierung mit Magnesium **36**, 265 L.
— Legierung mit Mangan **35**, 226 L.
— Reaktion mit gelbem Phosphor **35**, 460.
— Schmelzpunkt **35**, 108 L.
Kupferbestimmung **34**, 142 L, 392 L; **35**, 126 L, 231 L, 483 L; **36**, 429 L.
Kupfer-Chlor-Brom-Jodsulfo-wismutite **35**, 226 L.
Kupferdimetaphosphat **36**, 146.
Kupferhalogenide, Fällung durch Schwefelsäure **35**, 365 L.
Kupferoxydammoniak **35**, 226 L. **36**, 425 L.
Kupferoxyd, Reduktion im Wasserstoffstrom **36**, 11.
— Wirkung auf eine Lösung von kolloidalem Arsensulfür **34**, 410.
Kupferperjodat **36**, 434 L.
Kupfersulfid, Löslichkeit in Schwefelalkalien **34**, 142 L.
Kupferverbindungen mit Thiokarbamid **36**, 63.
Kupfervolumetrie **34**, 141 L; 35, 231 L.

L.

Lakmusseide, Umfärbung und Reagens auf Schwefelionen **34**, 390 L.
Lakmustinktur, Empfindlichkeit **34**, 140 L.
Laktone, Über die — **35**, 381 B.
Lanthan, Atomgewicht **35**, 366 L; **36**, 92.
Legierungen, Aluminium **35**, 121 L.
— Aluminium und Eisen **34**, 139 L.
— Aluminium und Magnesium **34**, 139 L. 243 L.
— Analyse **35**, 125 L; **36**, 444 L.
— Antimon und Tellur **34**, 241 L.
— Bibliographie **35**, 249.
— Blei und Tellur **34**, 241 L.
— Blei, Zinn, Wismut **36**, 426 L.
— Elektrolytische Darstellung **35**, 476 L.
— Gold und Silber **34**, 138 L; **36**, 439 L.
— Kadmium, Baryum, Calcium **35**, 120 L.
— Kadmium und Magnesium **35**, 226 L.
— Konstitution **34**, 126 L, 238 L.
— Kupfer und Aluminium, thermische Untersuchung **34**, 139 L; **36**, 441 L.
— Kupfer und Magnesium **36**, 265 L.
— Kupfer und Mangan **35**, 226 L.
— Leitvermögen **35**, 215 L.
— Natrium **34**, 286.
— Potentiale **34**, 322; **35**, 358 L.
— Potentiale, Amalgame **35**, 475 L; **36**, 225.
— Quecksilber **36**, 201, 439 L.
— schwer lösliche **36**, 426 L.
— Struktur **35**, 356 L, 474 L; **36**, 119 L.
— Zink und Aluminium, thermische Untersuchung **34**, 139 L.
— Zinn, Blei, Wismut **36**, 440 L.
Lehrbuch der anorganischen Chemie, A. F. Hollemann **35**, 373 B.
Leitvermögen **35**, 215 L.
— Äthylbromid als Lösungsmittel **35**, 357 L.
— Ammoniumdimetaphosphate **36**, 181.
— Baryum- und Calciumsalze **35**, 225 L.
— Beziehung zum Atomgewicht **36**, 418 L.
— Bleisulfid **36**, 266 L.

Leitvermögen, Cyanwasserstoffsäure **36**, 418 L.
— Einfluſs des Lösungsmittels **36**, 418 L.
— Festlegung des Neutralisationspunktes durch Bestimmung des — **35**, 454.
— Flüssige Dielektrika **34**, 239 L.
— Flufssäure, Fluorkalium und Borsäure **35**, 135.
— Gase **35**, 215 L.
— Gemischte Elektrolyte **34**, 239 L, 384 L; **35**, 215 L.
— Gepreſstes Pulver **36**, 258 L.
— Jodmolybdänsäure **34**, 446.
— Kaliumchlorid **36**, 418 L.
— Kaliumdimetaphosphate **36**, 175.
— Konzentrierte Lösungen **35**, 213 L.
— Metalle **35**, 356 L, 215 L; **36** 258 L.,
— Metallsulfide **35**, 221 L.
— Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol als Lösungsmittel **36**, 418 L.
— Molybdänsäuredihydratlösungen **34**, 432.
— Natriumdimetaphosphat **36**, 165.
— Natriumtetrametaphosphat **36**, 189.
— Nitrite **35**, 407.
— Phosphormolybdänsäure **34**, 446.
— Stahl und Eisen **35**, 228 L.
— Temperatur **36**, 258 L.
— Temperaturkoeffizient der Lösungen **36**, 120 L.
— Temperaturkoeffizient und Zähigkeit **35**, 118 L.
— tiefe Temperaturen **36**, 418 L.
— Thiocarbamidverbindungen **34**, 79.
— Vanadylsulfate **35**, 156.
Leonit und Kainit **34**, 153.
Lepidolith, Bestimmung des Lithiums **35**, 125 L.
Leuchtgas, Signalapparat **34**, 143 L.
Lexikon der Kohlenstoffverbindungen **35**, 382 B.
Licht, chemische Wirkung **36**, 121 L.
— Einwirkung auf Wasserstoffsuperoxyd **34**, 129 L.
— Orientierende Wirkung bei der Sublimation **36**, 260 L.
Lithium, Bestimmung im Lepidolith **35**, 125 L.
— Darstellung **36**, 263 L.
— Spektrum **36**. 264 L, 438 L.
Lithiumammonium, Einwirkung auf Antimon **34**, 242 L.
Lithiumantimonid **34**, 136 L, 242 L.
Lithiumdimetaphosphat **36**, 180.
Lithiumlegierungen **34**, 136 L.
Lithiumnitrit **35**, 403.
Lithiumsilicid **35**, 224 L.
Löslichkeit, Berechnung **35**, 211 L; **36**, 257 L.
— Cyanwasserstoffsäure **36**, 418 L.
— Doppelsalze **35**, 110 L.
Löslichkeitsbeeinflussung **35**, 216 L.
Lösungen, „Charakteristik“ **34**, 145.
— Doppelsalze **35**, 216 L.
— Faktor i **34**, 126 L.
— feste **36**, 255 L.
— Flüssiges Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel **34**, 241 L.
— Gase **35**, 108 L.
— Gleichgewicht gesättigter — mit dem Bodenkörper bei verschiedener Temperatur **34**, 238 L.
— Kapillarität **36**, 119 L.
— Kernbildung **35**, 355 L.
— kolloidale **35**, 474 L.
— Leitvermögen **34**, 239 L. 384 L.
— Massenwirkungsgesetz **34**, 384 L.
— Molekularverbindungen **34**, 129 L.
— Oberflächenenergie **34**, 125 L.
— Osmotischer Druck **35**, 110 L.
— Rotation im magnetischen Felde **34**, 238 L.
— Salze, Verhalten gegen Kupfer und Eisen **36**, 125 L.
— Schichtbildung **36**, 415 L.
— Temperaturkoeffizient des Leitvermögens und Zähigkeit **35**, 118 L.
— Theorie **35**, 357 L; **36**, 258 L, 415 L.
— Überführungszahl **34**, 239 L.
— Verdünnungsgesetz, Molekulargröfse des Wassers **35**, 108 L.
— Verdünnungswärme **34**, 126 L.

Lösungen, Zahlenbeispiel zur Theorie der — **36**, 258 L.
— Zustand der Elektrolyte **36**, 120 L.
Lösungseigenschaften, chemischer Charakter **35**, 356 L.
Lösungsmittel, Flüssiges Schwefeldioxyd **34**, 131 L.
Lösungswärme, festes nnd flüssiges Ammoniak **34**, 386 L.
— Methode der Bestimmung **35**, 214 L.
— Methode der Darstellung **34**, 126 L.
— Theoretische, von Kadmiumsulfat **34**, 388 L.
Loewzit, Bildung **35**, 109 L.
Lois générales de l'action des diastases v. Henri **35**, 382 B.
Luft, flüssige **35**, 360 L, 369 L; **36**, 444 L.
Luftpumpe, s. Wasserstrahlluftpumpe.

M.

Magnesia, Bestimmung **35**, 126 L.
— Löslichkeit **36**, 439 L.
Magnesium, Legierungen **34**, 339 L, 243 L; **35**, 226 L.
— Mikrochemischer Nachweis **34**, 142 L; **35**, 125 L.
Magnesiumchlorid, Dichte von — Lösungen **34**, 137 L, 388 L.
— im Dampfkessel **36**, 124 L, 265 L, 425 L, 439 L.
— im Flufswasser **35**, 120 L.
Magnesiumkarbonat **34**, 260.
Magnesiumnitrit **35**, 397.
Magnesiumsulfat, Doppelsalze **35**, 226 L.
Magnetismus der Siliciumeisenverbindungen **35**, 228 L.
Maltechnik **36**, 131 B.
Mangan, Bestimmung **34**, 392 L; **35**, 126 L, 229 L; **36**, 271 L, 430 L, 443 L.
— Legierungen **35**, 226.
— Schmelzpunkt **35**, 122 L.
Manganaluminat **36**, 426 L.
Manganborat **36**, 440 L.
Manganimetaphosphat **36**, 426 L.
Mangansilicid **36**, 440 L, 441 L.
Manganoxyd, Reduktion im Wasserstoffstrom **36**, 22.
Mafsanalyse, s. Volumetrie.
Massenwirkungsgesetz, Abweichungen **34**, 384 L.
— Beschränkungen **35**, 356 L.
— Demonstration **34**, 194
Meigensche Reaktion **35**, 363 L.
Meniskuskorrektionswerte von Quecksilber und Wasser **36**, 442 L.
Mennige, Technische Analyse **35**, 231 L.
Merkurichloriddoppelsalze **36**, 441 L.
Merkurihaloide, Dissoziation **36**, 125 L.
Merkurijodid, in Lösung **34**, 388 L.
Merkurochlorid, Zersetzung durch Chloride **35**, 120 L.
Mefsinstrumente, präzise Definition **35**, 215 L, 368 L.
Metalle, Beziehung zu den Nichtmetallen **36**, 414 L.
— Elektromotorische Kraft in Cyanidlösungen **34**, 127 L.
— Leitvermögen und Atomwärme **35**, 215 L, 356 L.
— Oxydation an der Anode durch Elektrolyse **34**, 86.
— Struktur **35**, 107 L, 356 L. 474 L; **36**, 119 L.
— Widerstände und Temperaturkoeffizienten **35**, 110 L.
Metallboride, Darstellung **34**, 138 L.
Metallgegenstände, s. antike Metallgegenstände.
Metallhäute, Elektr. Eigenschaften **36**, 417 L.
Metallhaloide, Verbindungen mit Chinolin und Pyridin. Übersicht über die ganze Reihe **36**, 110.
— Verbindungen mit organischen Basen **36**, 100.
Metallindustrie, Deutsche, Berichtigung **35**, 110 L.
— Elektrochemische, in Deutschland **34**, 388 L.

Metalllegierungen, Bibliographie **35**, 249.
Metalllösungen, s. kolloidale Metalllösungen.
Metallnitride, Bildung **36**, 262 L.
Metalloxyde, Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf — **34**, 127 L.
— Reduktion im Wasserstoffstrom **36**, 1.
— Studien über die Bildung von — **34**, 86.
— Trennung durch Reduktion mit Wasserstoff **36**, 30.
Metallplatten, Erhalten durch Zerstäubung **36**, 259 L.
Metallsubstitution **36**, 441 L.
Metallsulfide, Widerstand **35**, 221 L.
Metaphosphate, Beiträge zur Kenntnis der — **36**, 137.
Metaphosphorsäure, Verlauf der Hydratation **34**, 134 L.
— Thermochemie **36**, 421 L.
Methan, Darstellung aus Kaliumhydrür und Methylchlorid **34**, 242 L.
Methylmolybdänsäuresalizylsäuremethylester **34**, 440.
Mikrochemischer Nachweis von Magnesium **34**, 142 L.
Mikrostruktur der Amalgame **36**, 241.
Mineralquellen, Analyse **36**, 267 L.
Mineralwasser, Physik.-chem. Untersuchung **34**, 245 L.
Mineralwasserquellen **35**, 230 L.
Mischkrystalle **35**, 355 L.
— Spaltung **35**, 213 L.
Mischmaschine **35**, 484 L.
Molekularattraktion **35**, 356 L; **36**, 417 L.
Molekulargewicht, Bestimmung **34**, 384 L; **35**, 483 L; **36**, 273 B.
— Essigsäure in Chloroform **35**, 109 L.
— Nitrile als Lösungsmittel **35**, 107 L.
— Salze in Aceton **34**, 126 L.
— Schwefel **34**, 125 L.
— Stoffe in flüssigem Zustande **35**, 107 L.
— Wasser und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz **35**, 108 L.
Molekularverbindungen, Verhalten bei der Auflösung **34**, 129 L.
Molekularvolumen der chemischen Elemente **34**, 413.
Molybdän, Analyse **34**, 246 L.
— Bestimmung im Stahl **35**, 126 L, 232 L.
— Darstellung **34**, 390 L.
— Trennung von Vanadin **35**, 125 L.
Molybdänoxyde **34**, 140 L.
— Analyse **34**, 246 L.
— blaue **34**, 245 L.
Molybdänsäure, Bestimmung **34**, 141 L.
— Reduktion **36**, 438 L.
Molybdänsäurehydrate und Verbindungen **34**, 427.
Molybdänsaures Acetylaceton **34**, 440.
Molybdänsaures Salizylaldehyd **34**, 440.
Molybdänstahl, Bestimmung **34**, 392 L; **36**, 426 L.
Monazitbestandteile **36**, 267 L.
Monazitsand, Bestimmung des Thoriums **35**, 125 L.
Monochlorplatinsäure **36**, 426 L.
Mononatriumorthophosphat, saures **34**, 387 L.
Mörser **35**, 233 L.
Muffelrückstände, s. Zink.

N.

Natride **34**, 317.
Natriumamalgame **34**, 337; **36**, 438 L.
Natriumarsenat, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd **35**, 222 L.
Natriumhydrosulfit, Reduktionswirkung **34**, 48.
Natriumhydrür, Darstellung und Eigenschaften **34**, 136 L; **36**, 423 L.
Natriumchloridgemische mit Sulfat, Löslichkeit **34**, 136 L.
Natriumdimetaphosphat **36**, 159.

Natriumdivanadyloxalat **36**, 287.
Natriumkarbonat, Feststellung der Hydrate **34**, 387 L.
— Gleichgewicht mit Äthylalkohol und Wasser **34**, 387 L.
Natriumkupfersulfat, Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse **36**, 265 L.
Natriumlegierungen, Bildung durch Elektrolyse **34**, 286.
— Entstehung und Verhalten bei der kathodischen Polarisation **34**, 286.
Natriummagnesiumkarbonat, Doppelsalze **34**, 278.
Natriumnitrat, Zersetzung durch Schwefelsäure **35**, 118 L.
Natriumnitrit, Analyse **34**, 391 L; **35**, 124 L, 231 L.
Natriumorthoarsenit **36**, 423 L.
Natriumphosphat **34**, 386 L; **36**, 423 L.
— Gleichgewicht mit Silberphosphat **34**, 134 L.
Natriumperkarbonat **36**, 437 L.
Natriumsilikat, Mischungen mit Calciumsilikat, Schmelzpunkte **35**, 187.
— Schmelzpunkt **35**, 187.
Natriumsulfatdivanadylsulfat **35**, 173.
Natriumsulfat, Heptahydrat **34**, 136 L.
— Löslichkeit **34**, 136 L.
— Umwandlung in Thevandit **35**, 118 L.
— Verdünnungswärme **35**, 224 L.
— Verhalten **36**, 433 L.
Natriumsulfid **34**, 391 L; **36**, 429 L.
Natriumsulfit **34**, 391 L.
Natriumsuperoxyd, Einwirkung auf die Metalle der Platingruppe **34**, 399 L.
— Einwirkung auf Metalle **35**, 363 L.
Natriumtetrametaphosphat **36**, 188.
Natriumthiosulfat, Bestimmung **34**, 391 L.
Natriumthoriumkarbonat **35**, 435.
Natriumthoriummalat **35**, 446.
Natriumthoriumoxalat **35**, 438.
Natriumthoriumsulfat **35**, 433.
Natriumthoriumtartrat **35**, 439.
Natriumtrivanadylsulfit **35**, 183.
Natriumvanadit **36**, 299.
Natriumvanadylsulfat **35**, 177.
Natriumvanadylsulfit **35**, 184.
Natrometer **35**, 234 L.
Natronlauge, Zersetzungsspannung **34**, 86.
Neodym, Sulfate **34**, 389 L.
Neodymsulfat, Krystallform **34**, 139 L.
Neon, Atomgewicht **35**, 116 L.
Neutralisationspunkt, Festlegung durch Leitfähigkeitsmessung **35**, 454.
Nichtmetalle, Beziehung zu den Metallen **36**, 414 L.
Nickel **36**, 426 L.
Nickeleisen **36**, 426 L.
Nickelkohlenoxyd, Chemische Dynamik **34**, 389 L.
Nickeloxyd, Reduktion im Wasserstoffstrom **36**, 16.
Nickelstahl **36**, 440 L.
Nickelsuperoxyd **36**, 434 L.
Niobchlorid-Piperidin **36**, 103.
Niobjodid-Pyridinjodhydrat **36**, 103.
Nitrate, Absorptionsspektrum **34**, 385 L.
— Bestimmung in Wasser **35**, 230 L.
— Neue Reaktion **35**, 229 L.
— Quantitative Zersetzung **34**, 369.
— und Nitrite, Apparate **36**, 431 L.
Nitride der Erdalkalien **35**, 225 L.
Nitrile als Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen **35**, 107 L.
Nitrite, Herstellung **35**, 116 L.
— Untersuchungen über — **35**, 385.
— Oxydation durch Permanganat **35**, 116 L.
Nitrokörper, Einfluss des Kathodenmateriales bei der elektrolyt. Reduktion **36**, 259 L.
— elektrolytische Reduktion **34**, 239 L; **35**, 110 L.

Nitroprussiate, Einwirkung auf Sulfite **35**, 224 L.
Normalelemente **35**, 359 L, 370 L, 475 L.
Normallösungen, Herstellung nach der Dichte **36**, 267 L.
— Herstellung von hundertstel und halbnormal alkoholischer Kalilauge **34**, 140 L.
— Herstellung von Normalsalzsäure **36**, 442 L.
— Herstellung von Natriumarsenitlösung **34**, 140 L.
Nullpunkt, s. absoluter Nullpunkt.

O.

Oberflächenenergie der Lösungen **34**, 125 L.
Oberflächenspannung u. Doppelschicht an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel **36**, 121 L.
— von Mischungen **36**, 119 L.
— von Sauerstoff, Stickstoff, Argon u. Kohlenoxyd **35**, 212 L.
Öfen, elektrische — **34**, 247 L; **35**, 371 L.
Ölgasbrenner **35**, 234 L.
Oeuvres complètes de Marignac **35**, 235 B.
Opalescenz **36**, 432 L.
Optisches Drehungsvermögen, Einfluſs von Ammoniumparamolybdat auf das — des Natriumbitartrats **34**, 245 L.
Orthoperjodsäure, Umwandlung in Perjodsäure **34**, 240 L.
Osmium, Bestimmung von Kohlenstoff bei Gegenwart von — **35**, 125 L.
— Komplexe Salze **35**, 227 L; **36**, 426 L.
Osmotischer Druck, Apparat **35**, 371 L.
Oxalate als Titersubstanzen **36**, 430 L.
Oxaldimolybdänsäure **35**, 116 L.
Oxalsäure, Elektrolyse **36**, 422 L.
Oxoniumsalze, Konstitution **35**, 220 L.
Oxoniumtheorie. Beitrag **35**, 361 L.
Oxydation, anodische von Metallen **34**, 86.
— von Ferrolösungen durch freien Sauerstoff **34**, 244 L.
Oxydationsprozesse, technische, Theorie **36**, 256 L; **36**, 434 L.
Oxydationsvorgänge in geschmolzenem Glase **34**, 127 L.
Oxyde, Studien über die Bildung von Metalloxyden **34**, 86.
— Trennung durch Wassserstoff **36**, 30.
— Wärme und Lichtstrahlung **36**, 419 L.
Ozeanische Salzablagerungen, Bildungsverhältnisse **35**, 109 L; **36**, 257 L.
Ozon, Ausbeute und Stromdichte **36**, 360.
— Beiträge zur Kenntnis des — **36**, 355.
— Bestimmung **36**, 434 L.
— Bildung durch elektrische Effluvien **34**, 131 L.
— Darstellung **36**, 261 L, 403.
— Potential **35**, 114 L, 478 L; **36**, 122 L, 364.
— Reaktionen **35**, 230 L, 113 L; **36**, 261 L.
— Theorie **36**, 369.
Ozonsäure **36**, 261 L, 262 L.

P.

Paraffine, Dielektrizitätskonstanten **34**, 135 L.
Partialdruck von ammoniakalischen Salzlösungen **34**, 386 L.
Perchloratbildung, Theorie **35**, 220 L.
Perchloratbestimmung **36**, 442 L.
Perchlorsäure **36**, 261 L.
Perjodate, Darstellung **35**, 478 L.
Periodisches System der Elemente **34**, 238 L; **36**, 414 L.
— Eigenschaften anorganischer Verbindungen **35**, 211 L.
— Neon, Argon, Krypton, Xenon **35**, 116 L.

Periodisches System, Spektren, Dichten u. Schmelzpunkte **35**, 106 L.
— Stellung der selteneren Elemente **35**, 106 L.
Perjodsäure **36**, 261 L.
Peroxydschwefelsäure, Einwirkung von kolloidalem Platin auf — **34**, 132 L.
Persulfate, Anwendung in der Analyse **35**, 230 L.
— Darstellung mittels Elektrolyse **35**, 220 L.
— Trennung **36**, 270 L, 442 L.
Phasen, Analyse fester — **35**, 368 L.
Phasenlehre **35**, 240 B; **36**, 416 L, 419 L.
— Heterogene Gleichgewichte **34**, 248 B.
— s. auch Umwandlung.
Phasenregel, Ableitung **35**, 356 L.
— Anwendung auf die Schmelzpunkte von Kupfer, Silber und Gold **35**, 108 L.
— und Analytische Chemie **35**, 123 L.
Phenol, System mit Aceton und Wasser **34**, 126 L; **35**, 108 L.
Phenolphtalein als Indikator **36**, 427 L.
Phosphate **34**, 386 L, 387 L; **35**, 116 L; **36**, 442 L.
— s. auch Dicalciumphosphat.
Phosphide, Bestimmung im Harn **34**, 245 L.
Phosphor, gelber — Reaktion mit Kupfer **35**, 460.
— Prüfung bei Gegenwart von Alkohol **34**, 141 L.
— roter. Umwandlung **34**. 134 L.
Phosphor-Bestimmung **35**, 124 L.
Phosphoreszenz, Theorie der — besonders von den Sulfiden der alkal. Erden **34**, 128 L.
Phosphorige Säure, Jodometrie **36**, 270 L.
Phosphormolybdänsäure, Leitvermögen **34**, 446.
Phosphorpentasulfid, Einwirkung von Ammoniak auf — **36**, 436 L.
Phosphorsäure **36**, 262 L.
— Bestimmung als Ammoniumphosphormolybdat **36**, 270 L, 428 L.
— Bestimmung citratunlöslicher — **34**, 246 L.
— Elektrolyse mit Bleianoden **35**, 227 L.
— Hydratation **35**, 116 L.
— Lösende Wirkung auf Ferrosilicium etc. **34**, 386 L.
— Neutralisation **34**, 134 L.
— s. auch Metaphosphorsäure.
— Titration **35**, 482 L.
Phosphorsesquioxyd **35**, 222 L.
Phosphortetroxyd **35**, 222 L.
Phosphorwasserstoff-Darstellung **35**, 222 L.
Photochemische Reaktionen **35**, 218 L.
— Chemische Dynamik der — **35**, 217 L.
Photographie **34**, 239 L; **35**, 218 L; **36**, 133 B.
Photometerpapier **36**, 121 L.
Physikalische Chemie, Anwendung in der Technik **35**, 106 L; **36**, 414 L.
— Theorie **36**, 276 B.
Pipette **36**, 272 L, 445 L.
Pipettenbürette **36**, 272 L.
Platin, Auflockerung an der Kathode **34**, 286.
— Bestimmung in Legierungen **36**, 128 L.
— kolloidales. Wirkung auf Peroxydschwefelsäure **34**, 132 L.
— Löslichkeit in Cyankalium **36**, 443 L.
— Untersuchung über die Zus. von sprödem — **34**, 243 L.
— Widerstandsfähigkeit bei der Elektrolyse **35**, 121 L.
— Zusammensetzung des brüchigen — **35**, 227 L.
Platiniridiumanoden, Widerstandsfähigkeit **34**, 247 L; **35**, 121 L.
Platinmetalle, Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf die — **34**, 389 L.
— Zerstäubung **35**, 480 L.

Platinsalze, komplexe **36**, 439 L.
Platinschale mit Zuglöchern **35**, 484 L.
Platintiegel, Zerstörung bei Phosphaten **36**, 126 L.
Polarisation **34**, 286, 296; **35**, 110 L, 216 L, 476 L.
Polonium **35**, 222 L; **36**, 263 L.
Polyjodide, Existenz in Nitrobenzollösung **36**, 113 L.
Polymorphie, Unterscheidung von Isomerie **35**, 213 L.
Porzellanuntersatzringe **34**, 247 L.
Potential, absolutes und elektrische Doppelschicht **35**, 475 L.
— Amalgame **35**, 475 L; **36**, 259 L.
— Legierungen **34**, 322.
— Ozon **35**, 114 L; **36**, 364.
— Schwefel **35**, 361 L.
— s. auch Elektromotorische Kraft.
— Wasserstoffsuperoxyd **34**, 39.
Praseodymchlorid **34**, 244 L.
Praseodymdioxyd, Einwirkung von unterchloriger Säure auf — **34**, 244 L.
Praseodym, Sulfate **34**, 389 L.
Praseodymsulfat, Krystallform **34**, 139 L.
Praseodymverbindungen **35**, 228 L.
Präparate, Anleitung zur Darstellung chemischer — **36**, 134 B.
Principles of Inorganic Chemistry Harry C. Jones **35**, 374 B.
Pseudosäuren, Charakteristik **34**, 127 L.
Punkte, Indifferente **36**, 120 L.
Pyknometer **36**, 444 L, 445 L.
Pyrochemische Reaktionen **35**, 214 L.
Pyrometer **36**, 444 L.
Pyrophosphorsäure, Umwandlung in Orthophosphorsäure **36**, 421 L.

Q.

Quarzgefäfse **36**, 430 L.
Quecksilber, Doppelsalze mit Kadmium **34**, 243 L.
Quecksilber, Elektroanalyse **35**, 231 L.
— kolloidales **35**, 226 L.
— Legierungen **36**, 201.
— Volumetrische Bestimmung **35**, 231 L.
Quecksilberbromid, Einwirkung auf Alkalirhodanide **36**, 125 L.
Quecksilberchlorid, Reaktion mit Jodkalium **35**, 231 L.
Quecksilberhalogenide, Fällung durch Schwefelsäure **35**, 364 L.
Quecksilberoxybromid **36**, 265 L.
Quecksilberoxyd, kolloidales **35**, 226 L.
— rotes und gelbes **36**, 425 L.
— Reduktion im Wasserstoffstrom **36**, 10.
Quecksilbersalze, Komplexe **35**, 480 L.
Quecksilbertetrametaphosphat **36**, 188.

R.

Radioaktive Elemente, entstanden durch Zersetzung von Elementen **35**, 106.
Radioaktivität, Absorption durch Flüssigkeiten **35**, 111 L.
— Atome und Elektronen **36**, 259 L, 417 L.
— Becquerelstrahlen **35**, 477 L.
— Blei **34**, 138 L; **35**, 120 L.
— Einwirkung auf das Leuchten von Gasen **35**, 217 L.
— Elektronentheorie **34**, 385 L.
— Emanation, Untersuchung der — **34**, 387 L.
— Erregung **36**, 434 L.
— induziert durch Luft **34**, 239 L.
— Ionisation der Atmosphäre **36**, 417 L.
— Kondensation **36**, 417 L.
— Natur und Ursache **35**, 477 L; **36**, 417 L.
— Thorium **34**, 242 L.
— Thoriumverbindungen **34**, 136 L, 387 L; **35**, 224 L.

Radioaktivität, Urans **35**, 229 L.
— Vergleich der Strahlungen **35**, 217 L.
— verschiedener Körper **34**, 128 L; **36**, 433 L.
— Verschwinden derselben **36**, 434 L,
— Wismut **35**, 222 L; **36**, 263 L, 422 L.
Radiochronometer **34**, 128 L.
Radium **34**, 243 L; **36**, 264 L.
— Atomgewicht **35**, 364 L.
— Gas aus — **35**, 119 L
Radiumchlorid **34**, 128 L.
Radiumstrahlen, Einfluſs auf das Leitvermögen von Dielektrika **34**, 239 L.
— magnetische Ablenkbarkeit **36**, 433 L.
Ratgeber für Anfänger im Photographieren **35**, 384 B.
Rauchgasanalyse **35**, 231 L.
Reaktionen, s. auch Farbenreaktionen.
— von Stoffen im festen Aggregatzustande **34**, 385 L.
Reaktionsgeschwindigkeit, siehe Dynamik.
Reaktionswärme zwischen Stoffen im festen und gasförmigen Zustande **34**, 384 L.
Reduktion, elektrolytische von Nitrokörpern **34**, 239 L; **35**, 110 L.
— Metalloxyde durch Wasserstoff **36**, 1.
— Vorgänge in geschmolzenem Glase **34**, 127 L.
— unlöslicher Kathoden **36**, 432 L.
Reduktionsprozesse, Theorie technischer — **36**, 256 L.
Reduktionswirkung von Blei und Quecksilberkatoden in schwefelsaurer Lösung **35**, 110 L.
Reduzierende Substanzen, aktivierende Eigenschaften **35**, 477 L.
Regulierventil für Kohlensäure **34**, 247 L.
Rhodan, Trennung von Brom **35**, 41.
Rhodanwasserstoff, Jodometrie **35**, 369 L; **36**, 128 L.
Rhodium, Darstellung des reinen — **34**, 82.
Röntgenstrahlen, Einfluſs auf das Leitvermögen von Dielektrika **34**, 239 L.
Rotation von Salzlösungen im magnetischen Felde **34**, 239 L; **35**, 216 L.
Rubin, Darstellung **36**, 266 L.
Rührwerk, neues — **34**, 247 L.
Rutheniumchlorid, Chinolinchlorhydrat **36**, 105.

S.

Säuren, Stärke von Salz- u. Salpetersäure **34**, 127 L; **35**, 110 L.
— und Basen. Verlangsamte Verbindung **36**, 256 L.
Salpeter, Bestimmung von Perchlorat im — **35**, 230 L.
Salpetersäure, Bestimmung **34**, 141 L; **35**, 124 L. 368 L; **36**, 127 L, 270 L, 442 L.
— Fabrikation **34**, 133 L.
— Stärke **34**, 127 L; **34**, 239 L; **35**, 110 L; **36**, 420 L.
Salpetrige Säure, Bestimmung im Natriumnitrit **34**, 391 L.
— Brucinreaktion **35**, 124 L.
Salze, Einfluſs auf den Dampfdruck von Ammoniaklösungen **34**, 137 L.
— krystallwasserhaltige, Ausdehnungskoeffizient **35**, 213 L.
— Molekulargewichte in Aceton **34**, 126 L.
— siehe auch Doppelsalze.
— siehe auch Pseudosäuren.
— siehe auch Stafsfurter —.
Salzlösungen, Lösungsvermögen für Ammoniak und Partialdrucke **34**, 386 L.
Salzsäure, Einwirkung auf die Sesquisulfate von Aluminium, Chrom, Eisen **36**, 421 L.
— Reinigung von Arsen **35**, 220 L.
— siehe auch Chlorwasserstoff.
— Stärke **34**, 127 L; **34**, 239 L; **35**, 110 L; **36**, 420 L.
Samariumchlorid **35**, 228 L.
Samariumsulfat, Krystallform **34**, 139 L.

Sauerstoffaktivierung **34**, 130 L.
Sauerstoffbasen **34**, 131 L.
Sauerstoff, basische Eigenschaften **34**, 385 L; **35**, 113 L.
— Bestimmung **35**, 230 L, 481 L.
— Darstellung **35**, 128 L.
— Elektroden-Gleichgewichte **34**, 22.
— Entwickelung an verschiedenen Metallanoden **34**, 86.
— flüssiger. Oberflächenspannung u. Dichte **35**, 212 L.
— Gasdruckgesetz **35**, 211 L.
— Gleichgewicht mit Wasserstoff **34**, 29.
— Spez. Volumen beim Siedepunkt **34**, 240 L.
— Vereinigung mit Wasserstoff **34**, 240 L.
— Verunreinigung des komprimierten **36**, 427 L.
— Wärmeentwickelung bei der Einwirkung auf Kaliumpyrogallat **34**, 131 L.
— Wertigkeit **34**, 130 L, 384 L; **35**, 220 L.
Saugtrichter **35**, 234 L.
Scheideflasche **36**, 431 L.
Schiefsofen **36**, 431 L.
Schmelzflüsse, Unterkühlung und Krystallisation **35**, 212 L.
Schmelzpunkt, Apparat **35**, 234 L; **35**, 371 L.
— Ausscheidungsfolge von Mineralien **36**, 257 L.
— Berechnung durch Extrapolation **36**, 255 L.
— Calciumsilikat, Natriumsilikat und deren Mischungen **35**, 187.
— Dissoziierende Verbindungen **34**, 126 L.
— Kupfer, Silber u. Gold **35**, 108 L.
— Legierungen des Quecksilbers **36**, 206.
— Silikate und Borate **34**, 136 L.
— Vergleichende Untersuchung in verschiedenen Elementgruppen **35**, 106 L.
Schmelzwärme, Ammoniak **34**, 386 L.
— atomige und molekulare **35**, 212 L.
Schüttelmaschine **35**, 484 L; **36**, 272 L.
Schule der Chemie, Die — **36**, 450 B.
Schwefel, amorpher **36**, 123 L, 435 L.
— Analyse des Rohproduktes **35**, 230 L.
— Bestimmung im Roheisen **34**, 246 L.
— Elektrochemisches Verhalten **35**, 361 L.
— Gemische mit Phosphor **35**, 361 L.
— Modifikation grüne, und blaue **35**, 114 L.
— Molekulargewicht **34**, 125 L.
— sublimierter **34**, 131 L.
— System mit Jod **35**, 221 L.
— Volummetrische Bestimmung **34**, 141 L.
Schwefelchloride **36**, 435 L.
Schwefeldioxyd, flüssiges, als Lösungsmittel **34**, 131 L.
— Löslichkeit in Salzlösungen **35**, 478 L.
— Verbindungen mit Salzen **96**, 435 L.
— Verteilung zwischen Wasser und Chloroform **35**, 11.
Schweflige Säure, Bestimmung **36**, 270 L, 428 L.
— — Oxydation zu Dithionsäure **34**, 131 L.
Schwefelionen, Lakmusseide als Reagens auf — **34**, 390 L.
Schwefelkies, Analyse **34**, 141 L.
Schwefelkupfer, elektrolytisches **34**, 227 L.
— siehe Kupfersulfid.
Schwefelsäure, Anhydritverfahren **35**, 115 L; **35**, 479 L.
— Bestimmung **34**, 141 L; **35**, 124 L, 368 L. 481 L; **36**, 84, 270 L.
— Bleikammerprozefs **35**, 115 L.
— Dichte **36**, 436 L.
— Elektrolyse bei konstantem Potential **34**, 9.
— Fabrikation **36**, 256 L.
— Industrie. Gegenwärtiger Stand **36**, 273 B.
— Lösungsmittel für Zinnlegierungen **36**, 271 L.
— phys. Chemie der — **34**. 132 L.

Schwefelsäure s. auch Peroxydschwefelsäure.
— Stärke **36**, 435 L.
— Zersetzungsspannung **34**, 5.
Schwefeltrioxyd, Apparat für — **34**, 143 L.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung kleiner Mengen **34**, 141 L.
— Entwickler **34**, 143 L; **35**, 232 L; **36**, 435 L.
— Reaktion, neue **35**, 230 L.
— Vergleich mit Selenwasserstoff **34**, 133 L.
Seide, Lakmusseide als Reagens für Schwefelionen **34**, 390 L.
Selbstinduktion in Dissoziationsspektren **35**, 217 L.
Selen, Absorption, Dispersion, Oberflächenfarbe **35**, 221 L.
— Einwirkung auf Gold- u. Silbersalze **36**, 262 L.
— Gewichtsanalytische Bestimmung **34**, 448.
— Nachweis im Schwefel **36**, 127 L.
— Siedepunkt **35**, 115 L.
— Volummetrische Bestimmung **35**, 482 L.
Selenate, Doppelsalze **34**, 386 L.
Selenide, Einwirkung von Wasserstoff **34**, 240 L.
Selenige Säure, Verhalten im Marshschen Apparate **36**, 127 L.
Selensäure, Einwirkung auf Gold **35**, 115 L.
Selenverbindungen, Zersetzung durch Schimmelpilze **35**, 221 L.
Selenwasserstoffhydrat, Dissoziation und Dampftension **34**, 133 L.
Selenwasserstoff, physik. Eigenschaften **34**, 133 L.
— Vergleich mit Schwefelwasserstoff **34**, 133 L.
Seltene Erden. Abscheidung des Cers **34**, 246 L.
— Chemie der — **35**, 122 L.
— Fällung durch aromatische Basen **35**, 232 L.
— und Elemente, s. auch Elemente.
Sensitometrie photographischer Platten **34**, 239 L.
Sesquinatriumphosphat **34**, 387 L.
Signalapparat für Grubengas etc. **34**, 143 L.
Siedemethode **34**, 384 L; **35**, 484 L; **36**, 256 L, 272 L.
Siedepunkt, von Gegemischen **35**, 108 L; **36**, 415 L.
— Korrektion von Flüssigkeiten **35**, 107 L.
Silber, Bestimmung in Legierungen **36**, 128 L.
— Bestimmung in Muffelrückständen der Zinkdestillation **34**, 142 L.
— Elektrochemisches Äquivalent **35**, 365 L.
— Ionen. Beweglichkeit **34**, 247 L.
— kolloidales **35**, 227 L; **36**, 126 L.
— Legierungen mit Gold aus ägyptischen Gräbern **34**, 138 L.
— Reinheit des Silbers für Atomgewichtsbestimmung **34**, 361.
— Schmelzpunkt **35**, 108 L; **35**, 115 L.
— Verbindungen mit Thiokarbamid **34**, 70.
— Vorkommen von Tellur in amerikanischen Silberbarren **34**, 133 L.
Silberarsenit, gelbes. Zusammensetzung **35**, 121 L.
Silberchlorid, Radiophone Sensibilität **36**, 419 L.
Silberdimetaphosphat **36**, 183.
Silbernitrat, Elektrolyse **35**, 365 L.
Silberoxyd, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf — **34**, 129 L.
— kolloidales **35**, 227 L.
— Reduktion im Wasserstoffstrom **36**, 8.
Silberphosphat, Gleichgewicht mit Kaliumphosphat **34**, 134 L.
Silbersalze, Elektrochemische Konstitutionsbestimmung **36**, 120 L.
Silberthiokarbamidcyanid **34**, 71.
Silberthiokarbamidphosphat **34**, 71.
Silberthiokarbamidsulfat **34**, 71.
Silbervanadit **36**, 300.
Silbervoltameter **35**, 484 L.

Silicium, Bestimmung im Ferrosilicium **34**, 142 L.
— neue Eigenschaften des amorphen **35**, 224 L.
— Elektrolyse **35**, 362 L.
Siliciumeisenverbindungen **35**, 122 L.
— Magnetismus **35**, 228 L.
Siliciumhydrid **34**, 387 L; **35**, 224 L; **36**, 423 L.
Silicovanadinwolframate **36**, 267 L.
Silikate. Aufschliefsung durch Borsäureanhydrid **35**, 481 L.
— Beiträge zur Kenntnis der — **35**, 82, 149, 336.
— Schmelzpunkte **34**, 136 L.
Spannung, s. Überspannung.
Spektrallampen **35**, 233 L.
Spektroskopische Methoden **36**, 260 L.
Spektroskopischer Nachweis von Chlor, Brom, u. Jod gleichzeitig **36**, 269 L.
Spektrum, Abhängigkeit von der Dissoziation des Wasserdampfes **35**, 217 L.
— Beziehung verschiedener Spektren **36**, 433 L.
— Dissoziationsspektren **35**, 217 L.
— Dissoziierende Wirkung auf Stoffe **35**, 359 L.
— Eisen **36**, 419 L.
— Flammenspektrum **36**, 419 L.
— Funkenspektrum **35**, 111 L.
— Kalium, Rubidium, Cäsium **35**, 363 L.
— Lithium **36**, 264 L.
— Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle **35**, 225 L.
— siehe auch Absorptionsspektrum u. Funkenspektrum.
— ultraviolette Absorptionsspektren **34**, 128 L.
— Vergleichende Studien **35**, 106 L.
Spezifisches Gewicht, s. Dichte.
Spezifische Wärme **34**, 241 L, 383 L; **36**, 415 L, 432 L.
Spiegeleisen, Auflösung durch Phosphorsäure **34**, 386 L.
Spritzflasche **35**, 234 L; **36**, 128 L.
Stärke der Salz- u. Salpetersäure **34**, 127 L; 239 L; **35**, 110 L; **36**, 420 L.
Stahl, Bestimmung des Arsens **34**, 391 L.
— Bestimmung des Kohlenstoffs **34**, 246 L, 391 L.
— Bestimmung des Molybdäns **35**, 126 L.
— Bildung von Acetylkarbylamin beim Auflösen **35**, 122 L.
— Leitvermögen **35**, 228 L.
— siehe auch Molybdänstahl.
— Thermoelektrizität **34**, 139 L.
— Umwandlungen, nach der dilatometrischen Methode bestimmt **34**, 389 L.
— Wärmeausdehnung **34**, 244 L.
Stannochlorid, Reagens auf Arsen **36**, 270 L.
Stafsfurter Salze, Bildung der — **35**, 109 L.
— — Kainit, Leonit, Hartsalz **34**, 160.
Stativ **35**, 483 L.
— für Stickstoffbestimmung **34**, 144 L.
Stereochemie des Stickstoffs **36**. 262 L.
Stickstoff, Atomgewicht **34**, 379.
— Bestimmung **34**, 141 L, 144 L; **35**, 124 L, 231 L, 232 L; **36**, 431 L.
— Darstellung **36**, 421 L.
— Gasvolumetrie **35**, 124 L.
— Oberflächenspannung und Dichte des flüssigen — **35**, 212 L.
— Siedepunkt und Dampfspannung **36**, 421 L.
— Spez. Volumen **34**, 240 L.
— Verbindungen **34**, 238 L; **35**, 376 B.
— Verbrennung zu Stickoxyd **36**, 436 L.
Stickstoffoxyde, Hydrogenation durch die Kontaktmethode **35**, 361 L.
Stickstoffoxyd, neues **35**, 361 L.
Stickoxydul, Explosion einer Bombe mit — **35**, 361 L.
— Gasdruckgesetz **35**, 211 L.

Stickstoffperoxyd, flüssiges — als Lösungsmittel **34**, 241 L.
Stickstoffwasserstoffsäure, Darstellung **35**, 221 L.
Strahlen, Entladende Wirkung der Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch das Licht **34**, 129 L.
— siehe auch elektrische Effluvien, Kathodenstrahlen, Radioaktivität, Röntgenstrahlen, Phosphoreszenz, X-Strahlen.
— verschiedene von radioaktiven Substanzen **34**, 128 L; **35**, 217 L.
— von Oxyden **36**, 419 L.
Strontiumamalgam, Einwirkung von Wasserstoff auf — **35**, 119 L.
Strontium, Darstellung **36**, 264 L.
Strontiumhydrid, Darstellung und Eigenschaften **34**, 137 L.
Strontiumnitrit **35**, 390.
Studium der Chemie. Das — **34**, 255 B.
Sublimation des Schwefels **34**, 131 L.
Sulfamid, Darstellung **35**, 114 L.
Sulfate, Chlorwasserstoff haltige **34**, 131 L.
— Erhärtungsvorgänge u. Hydratationsvorgänge **35**, 201.
— gasvolumetrische Bestimmung **34**, 141 L.
— Isometrische **36**, 421 L.
Sulfide **36**, 122 L.
— Einwirkung von Wasserstoff **34**, 240 L.
— Phosphoreszenz der — der alkalischen Erden **34**, 128 L.
— Volummetrische Bestimmung **34**, 141 L.
Sulfite, Einwirkung auf Nitroprussiate **35**, 224 L.
Sulfomonopersäure, Verhalten von Chlor und Fluorwasserstoff gegen — **35**, 220 L.
Sulfonsäureester, Verseifung **35**, 218 L.
Superphosphate, Bestimmung der freien Säure **35**, 124 L.
Synthesen in der Purin- u. Zuckergruppe **36**, 136 B.
System, Ammoniak, schweflige Säure Vanadindioxyd **35**, 179.
— Analyse tertiärer Systeme **36**, 120 L.
— dreier Komponenten mit 2 flüssigen Schichten **35**, 214 L.
— Eisen-Kohlenstoff **34**, 135 L.
— Jod und Schwefel, **35**, 221 L.
— Kupfer, Wasser, Phosphor, Sauerstoff **35**, 467.
— Natriumkarbonat, Äthylalkohol und Wasser **34**, 387 L.
— siehe auch periodisches —.
— Wasser, Aceton, Phenol **34**, 126 L; **35**, 108 L; **35**, 356 L.
Systematisierung anorgan. Verbindungen **34**, 180; **34**, 239 L.

T.

Tantal, Darstellung im elektrischen Ofen **34**, 135 L.
— Eigenschaften **34**, 135 L.
Technik, Anwendung der physikalischen Chemie auf die chemische — **35**, 106 L.
Technisch-chemisches Jahrbuch, 1901 **34**, 253 B.
Tellur, Atomgewicht **34**, 241 L, 404; **35**, 115 L, 205.
— Einwirkung auf Silbersalze **36**, 262 L.
— Legierung mit Antimon **34**, 241 L.
— Legierung mit Blei **34**, 241 L.
— Quantitative Bestimmung **36**, 270 L; **36**, 442 L.
—Vorkommen in amerikanischen Silberbarren **34**, 133 L.
Tellurgold, Vorkommen **35**, 121 L.
Tellurtetrachlorid **34**, 384 L.
Tellurverbindungen, Zersetzung durch Schimmelpilze **35**, 221 L.
Tellurwasserstoff, Physikalische Eigenschaften **35**, 221 L.
Temperaturmessung **34**, 143 L; **35**, 370 L.

Terbium, Zur Kenntnis des — **35**, 365 L.
Teslaströme, Einwirkung auf Aldehyde und Ketone **34**, 239 L.
Tetrametaphosphate **36**, 186.
Tetramethylammonium, Darstellung **36**, 123 L.
Tetraquodiamminchromsalze **34**, 245 L.
Thallicäsiumdoppelsulfate **35**, 121 L.
Thallichlorid **36**, 426 L.
Thallisulfate und Doppelsulfate **36**, 266 L.
Thallium, Elektrolytische Bestimmung **35**, 347.
— Verbindungen mit Thiocarbamid **34**, 72.
— Volumetrische Bestimmung **34**, 392 L.
Thalliumchloriddichinolin **36**, 107.
Thalliumdoppelcyanide **34**, 138 L.
Thalliumjodidchinolin **36**, 108.
Thalliumthoriumkarbonat **35**, 437.
Thalliumverbindungen, verschiedene **34**, 138 L, 389 L; **36**, 439 L.
Thallocarbamidnitrat **34**, 73.
Thallonitrit **35**, 404.
Thallosulfate **34**, 389 L.
Thallothiocarbamidchlorid **34**, 72.
Thallothiocarbamidkarbonat **34**, 73.
Thallothiocarbamidnitrat **34**, 73.
Thallothiocarbamidsulfat **34**, 73.
Thenardit aus Glaubersalz **35**, 118 L.
Thermochemie, F. W. Clarkes thermochemische Konstante **34**, 174; **36**, 120 L, 432 L.
Thermodynamik, Dissoziationstheorie **35**, 216 L.
— und Kinetik der Körper **36**, 130 B.
— von C. M. Guldberg **36**, 448 B.
Thermoelektrizität des Stahls und des Ferronickels **34**, 139 L.
Thermoelement, neues **36**, 433 L.
Thermomagnetismus von Wismut **36**, 436 L.
Thermoregulatoren **35**, 127 L.
— Empfindlichkeit **34**, 143 L.
Thermostaten **35**, 127 L.
Thiocarbamid, Verbindungen mit einwertigen Metallsalzen **34**, 62.
Thiocarbamidverbindungen, Konstitution **34**, 76.
— Leitvermögen **34**, 79.
Thomasphosphatmehle **36**, 429 L.
Thorerde, Fällungsmethode **35**, 369 L.
— Vorkommen im Mineralreich **35**, 479 L.
Thorium, Bestimmung im Monazitsande **35**, 125 L.
— Darstellung **35**, 118 L.
— Radioaktivität **34**, 242 L.
— Trennung von Cer, Lanthan, Didym **36**, 271 L.
Thoriumbromid **35**, 428.
Thoriumchlorid **35**, 424.
Thoriumchloridverbindungen **35**, 449.
Thoriumdoppelfluoride **35**, 430.
Thoriumjodid **35**, 429.
Thoriumdoppelkarbonate **35**, 435.
Thoriumdoppelmalate **35**, 446.
Thoriumdoppeloxalate **35**, 437.
Thoriumdoppelsulfate **35**, 432.
Thoriumdoppeltartrate **35**, 438.
Thoriumoxychloride **35**, 424.
Thoriumoxybromide **35**, 428.
Thoriumverbindungen **35**, 424.
— Radioaktivität **34**, 136 L, 387 L; **35**, 224 L.
Titan, Bestimmung **35**, 125 L.
— Darstellung **34**, 390 L.
Titansäure, Reduktion **36**, 438 L.
Titansesquioxyd, als Reduktionsmittel **36**, 438 L.
Titersubstanzen, einheitliche **36**, 126 L.
Titration, Apparate **34**, 143 L.
— Bürettenschwimmer **34**, 140 L.

Titration, Elektrolytische Darstellung titrierter Lösungen **35**, 481 L.
— Lackmusempfindlichkeit **34**, 140 L.
— Neutralisationspunkt **34**, 140 L.
— Phenolphtaleïn **36**, 127 L.
Ton, Rationelle Analyse der Tone **34**, 246 L.
Tonerde, Verbindungen mit Chromoxyd **35**, 121 L.
— Volumetrische Bestimmung **34**, 142 L; **35**, 126 L.
Tonindustrie, Schmelzpunkte in Betracht kommender Borate und Silikate **34**, 136 L.
Trennmaschine **35**, 484 L.
Trichter **35**, 128 L.
Trockenapparate **34**, 144 L; **35**, 128 L, 232 L; **36**, 430 L.
Trockenschrank **34**, 143 L; **35**, 127 L.
Tropfen, Bildung und Gewicht **34**, 238 L; **36**, 119 L, 255 L.
Turbine **36**, 272 L.

U.

Überborsäure, Derivate **35**, 121 L.
Überführung **35**, 215 L.
— Apparat **34**, 247 L.
— Baryumnitrit **35**, 411 L.
— Diaphragmen **34**, 127 L.
— Konstitutionsbestimmungen **34**, 202; **35**, 48.
— Natriumdimetaphosphate **36**, 166.
— Phenol **35**, 215 L.
— Silbernitrat in Pyridin und Acetonitril **35**, 357 L.
— Verdünnte Lösungen **34**, 239 L.
— Wasserstoffion **36**, 258 L.
Überjodsäure, Darstellung **35**, 360 L.
Überschwefelsäure **35**, 114 L.
Überschwefelsaure Salze, Darstellung durch Elektrolyse **35**, 220 L.
Überspannung bei der anodischen Sauerstoffentwickelung **34**, 90.
Überuransäure **35**, 367 L.
Übervanadinsäure **35**, 367 L.
Überwolframsäure **35**, 367 L.
Umwandlungspunkt, Chlorate **35**, 108 L.
— Roter Phosphor **34**, 134 L.
Unfälle beim chemischen Arbeiten **35**, 210 L.
Unterchlorige Säure, Elektrolyse **35**, 478 L.
— Elektromotorische Kraft **35**, 219 L.
Unterjodige Säure **35**, 113 L.
Uran, Atomgewicht **35**, 122 L. 123 L,
— Darstellung **34**, 390 L.
— Radioaktivität **35**, 229 L.
— Stellung im periodischen System **36**, 440 L.
— Verbindungen des vierwertigen **35**, 229 L.
Uranisulfat **34**, 390 L; **35**, 123 L. 229 L.
Uranosulfat **34**, 390 L; **35**, 123 L.
Uransalze, Farbreaktionen **35**, 367 L; **36**, 440 L.
Urantetrachloridchinolin **36**, 110.
Urethan, analytische Bestimmung **36**, 427 L.

V.

Vakuumdestillation **34**, 247 L; **35**, 127 L, 232 L, 234 L; **36**, 430 L.
Vakuumexsikkator **36**, 271 L.
Valenzgesetz, Mathematischer Ausdruck **35**, 356 L.
Valenz, Haupt- und Nebenvalenzen **35**, 214 L.
— Theorie **35**, 378 B.
— Vierwertigkeit des Sauerstoffs **34**, 130 L.
Vanadate und Pervanadate, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf — **35**, 117 L.
Vanadin, Bestimmung **34**, 391 L; **35**, 125 L, 368 L.
— Extraktion und Anwendung **34**, 134 L.
— Spezifische Wärme **34**, 241 L.
— Trennung **35**, 125 L; **36**, 294.

Vanadin, Verbindungen des vierwertigen **35**, 154; **36**, 281.
Vanadindoppelfluoride, Konstitution **35**, 80.
Vanadinophosphorwolframsaures Ammonium **35**, 223 L.
Vanadinoxytrichlorid **35**, 69.
Vanadinpentoxyddoppelverbindungen **35**, 71.
Vanadinsäure, Bestimmung durch Reduktion durch Zink **35**, 420.
— Einwirkung von Salzsäure auf — **35**, 66.
— Redktion **36**, 438 L.
Vanadinsilicid, Darstellung und Eigenschaften **35**, 362 L; **36**, 263 L.
Vanadite **36**, 281.
Vanadyloxalate **36**, 281.
Vanadylrhodanide **36**, 281.
Vanadylsulfate **35**, 156.
— Mischsalze **35**, 171.
Vanadylsulfit **35**, 185.
Vanthoffit, Darstellung **35**, 109 L.
Verbrennungsanalyse, Regulierung des Gasstromes **35**, 370 L.
Verbrennungsprozefs, s. Acetylen.
Verbindungen, Problem der Systematisierung anorganischer — **34**, 180.
Verdampfung, Theorie der — **35**, 212 L.
Verdampfungswärme, Ammoniak **35**, 116 L.
— Formel **35**, 211 L.
— innere — der chemischen Elemente **34**, 422.
— Quecksilber **36**, 415 L.
— und Dampfdichte, Zusammenhang **35**, 211 L.
Verdünnungsgesetz und Molekulargröfse des Wassers **35**, 108 L.
Verdünnungswärme, Natriumsulfat **35**, 224 L.
— Salzlösungen **34**, 126 L.
Verseifung von Carbon- und Sulfonsäureestern **35**, 218 L.
Versuch einer Theorie der Valenz und Molekularverbindungen **35**, 378 B.
Verteilung, Base zwischen zwei Säuren **35**, 109 L.
Verteilungsversuche, Borsäure, Flufssäure und Fluorkalium **35**, 130.
Verteilung, Schwefeldioxyd zwischen Wasser und Chloroform **35**, 11.
Viskosität flüssiger Körper **35**, 212 L.
Volumen, s. Covolumen.
Volumetrie, Haltbarkeit der Lösungen **35**, 123 L.
— Haltbarkeit von Oxalaten **35**, 124 L.
— Jodeosin als Indikator **35**, 123 L, 230 L.
— Methode von allgemeiner Anwendbarkeit **36**, 77.
— Phenolphtaleïn als Indikator **36**, 428 L.
— Urtitersubstanzen **35**, 229 L, 481 L.
— Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd **36**, 427 L.
Voltameter, Genauigkeit **35**, 370 L.
Vorlesungen über Experimentalphysik **36**, 130 B.
Vorlesungsapparate **34**, 143 L, 247 L; **35**, 484 L.
Vorlesungsversuche **35**, 127 L, 218 L, 233 L.
— Aufbewahrung von festem Kohlendioxyd **35**, 223 L.
— Massenwirkungsgesetz **34**, 194.

W.

Wage für konstante Belastung **34**, 144 L; **35**, 127 L.
Wanderung der Ionen, siehe Überführung.
Wärme, siehe auch Bildungswärme. Erstarrungswärme. Schmelzwärme. Verdampfungswärme.
— spez. des Vanadins **34**, 241 L.
— thermisches Äquivalent der Dissoziation **35**, 116 L.
Wärmeausdehnung von Magnesiumchloridlösungen **34**, 137 L, 388 L.

Wärmetönung, Einwirkung von Sauerstoff anf Kaliumpyrogallat **34**, 131 L.
— zwischen festen und gasförmigen Stoffen **34**, 384 L.
Wärmequelle chemischer Verbindung **35**, 218 L.
Waschapparate **35**, 128 L; **36**, 128 L.
Wasser, Bestimmung der Alkalien **35**, 124 L.
— Bestimmung des Ammoniaks **35**, 231 L.
— Beziehung zu Luft **36**, 420 L.
— destilliertes. Einwirkung auf Blei **36**, 266 L.
— natürliches. Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff **34**, 141 L.
— System mit Aceton u. Phenol **34**, 126 L.
Wasserdampf, Zersetzung durch den Funken **36**, 260 L.
Wassergas, Darstellung in der Vorlesung **34**, 247 L.
Wasserspiegelbilder **36**, 278 B.
Wasserstoff, Atmosphärischer **36**, 420 L.
— Diffusion durch Platin **35**, 218 L.
— fester **34**, 129 L.
— Gleichgewicht mit Sauerstoff **34**, 29.
— Gleichgewicht mit Sulfiden und Seleniden **34**, 240 L.
— Primäre u. sekundäre durch Elektrolyse **34**, 286.
— Spektrum **36**, 434 L.
— Vereinigung mit Chlor **34**, 240 L.
— Vereinigung mit Sauerstoff **34**, 240 L.
— Vorkommen in der Atmosphäre **35**, 112 L.
Wasserstoffelektrode, Depolarisation durch Körper der aromatischen Reihe **35**, 216 L.
Wasserstoffion, Antiseptische Funktion **35**, 215 L.
— Beweglichkeit **36**, 258 L.
Wasserstoffkalium, siehe Kaliumwasserstoffe.
Wasserstoffsuperoxyd **34**, 1.
— Bestimmung **35**, 124 L.
— Bildung bei der Elektrolyse **34**, 33.
— Chromsäurereaktion **36**, 444 L.
— Darstellung und Eigenschaften **34**, 240 L.
— Einwirkung auf Kaliummetavanadat **35**, 117 L.
— Einwirkung auf Karbonate **35**, 118 L, 223 L.
— Einwirkung auf Natriumarsenat **35**, 222 L.
— Einwirkung auf Permanganat **35**, 359 L.
— Einwirkung auf Phosphate **35**, 116 L.
— Einwirkung auf Salze **35**, 112 L.
— Einwirkung auf Silberoxyd **34**, 129 L.
— Einwirkung auf Vanadate und Pervanadate **35**, 117 L.
— Einwirkung auf Zinkoxyd **34**, 388 L.
— Gefrierpunktserniedrigung **34**, 130 L; **36**, 261 L.
— krystallisiertes **35**, 218 L.
— Potential **34**, 39.
— Reaktionen **34**, 37.
— Zersetzung **34**, 129 L, 130 L; **36**, 434 L.
Wasserstrahlluftpumpe **34**, 247 L.
Wasserstrahlturbine **36**, 444 L.
Weifsblechabfälle, Elektrolytische Entzinnung **34**, 242 L; **35**, 224 L.
Wertigkeit, Halogen u. Sauerstoff **34**, 384 L.
Widerstand, Flüssigkeitswiderstand **34**, 247 L.
— reine Metalle **35**, 109 L.
Wismutalkalithiosulfate **35**, 1.
Wismutamalgame **36**, 208.
Wismutbleisulfochloride, -bromide, -jodide **35**, 117 L.
Wismut, Elektrolytische Bestimmung **35**, 231 L.
— radioaktives **35**, 222 L; **36**, 263 L.
— Sulfate **35**, 117 L.
Wismutperoxyd, Elektrolytisches **36**, 434 L.

Wismutoxychlorid u. -bromid **36**, 346.
Wismutoxyd, Einwirkung auf Metallsalzlösungen **34**, 387 L.
Wolfram, Darstellung **34**, 390 L.
Wolframoxyde, Untersuchung der — **35**, 122 L.
Wolframsäure, Reduktion **36**, 438 L.

X.

Xenon, Atomgewicht **35**, 116 L.
X-Strahlen, Experimentelle Bestimmung durch das Radiochronometer **34**, 128 L.

Y.

Ytterbiumchlorid **35**, 228 L.
Yttriumchlorid **35**, 228 L.
Yttriumgruppe, Chemie der — **35**, 122 L.

Z.

Zähigkeit von Salzlösungen **35**, 118 L.
Zeigewage **36**, 444 L.
Zeit, Einfluſs auf chemische Umsetzungen **34**, 137 L.
Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie **36**, 135 B.
Zentrifugen **35**, 233 L.
Zersetzungsspannung **36**, 259 L.
— Natronlauge **34**, 86.
— Schwefelsäure **34**, 5.
— Theorie **34**, 286.
Zerstäubung, kathodische **34**, 286.
Zinkamalgame **36**, 211.
Zink, Aluminiumlegierungen **34**, 139 L.
— Bestimmung **34**, 198, 391 L; **35**, 126 L, 482 L; **36**, 429 L.
— Darstellung von arsenfreiem **35**, 226 L.
— Mikrostruktur **36**, 265 L.
— Siedepunkt **35**, 115 L.
Zinkblende, Verluste an Edelmetall beim Rösten **35**, 120 L.
Zinkerze, Kadmiumgehalt **35**, 482 L.
Zinkferrocyanid, Zusammensetzung **36**, 125 L.
Zinknitrit **35**, 400.
Zinkoxyd **35**, 480 L; **36**, 439 L.
— Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd **34**, 388 L.
— Hydratation **35**, 364 L.
— Polymerisation und Bildungswärme **35**, 226 L.
— Reduktion durch Wasserstoff **36**, 25.
Zinkperoxyde, Konstitution **35**, 364 L.
Zinksulfid, Filtration **35**, 369 L.
Zinksulfat, Doppelsalze mit Magnesiumsulfat **35**, 226 L.
— Umwandlung **35**, 364 L.
Zinkstaub, Bestimmung des Metalles **36**, 271 L.
— Volummetr. Bestimmung **34**, 141 L.
Zinktrivandylsulfit **35**, 183.
Zinkwismutkobalticyanid **36**, 126 L.
Zinn, Amalgame **36**, 207.
— Auflockerung an der Kathode **34**, 351.
— Elektrolyt. Abscheidung aus Weiſsblechabfällen **34**, 242 L; **35**, 224 L.
— Krystalle durch Elektrolyse **34**, 136 L.
— Trennung von Antimon **36**, 128 L.
Zinnchloride, Verflüchtigung in konz. Salzsäure **35**, 55
Zinnchlorür, Anwendung zur volummetrischen Bestimmung des Kupfers, Eisens, Zinkstaubs, Schwefels, der Glukose u. des Zuckers **34**, 141 L.
Zinnhalogenide, Fällung durch Schwefelsäure **35**, 364 L.
Zinnnatride **34**, 331.
Zinnoxydul, Reaktion **36**, 428 L.
Zinnschwamm durch Elektrolyse **34**, 136 L.
Zinnsulfid, Löslichkeit **35**, 482 L.
Zirkon, Quantitative Bestimmung neben Eisen **36**, 302.
Zirkonerde, Bestimmung **34**, 393.
— Reduktion **36**, 423 L.
Zucker, Volummetrische Bestimmung **34**, 141 L.
Zustandsgleichung **35**, 212 L; **35**, 355 L.

UNIV. OF MICH.
NOV 7 1903

Band 36. ***(Schlussheft von Band 36.)*** *Heft 4.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, G. Bodländer-Braunschweig, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Frankfurt a. M., K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Göttingen, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz und **F. W. Küster**
in Zürich in Clausthal.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 22. Oktober 1903. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 2.50.

Zur gefl. Beachtung!

Die Zeitschrift für anorganische Chemie wird vom nächsten Band (37) ab keinen Referatenteil (Literaturübersicht, Bücherschau) mehr führen. Infolgedessen scheidet Herr Professor Dr. F. W. Küster, der seit dem 19. Band diesen Teil geleitet hat, aus der Redaktion aus.

Die unterzeichnete Verlagsbuchhandlung verfehlt nicht, Herrn Professor Dr. Küster für seine mit regem Interesse für das Gedeihen der Zeitschrift geparte Tätigkeit ihren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Hamburg, Oktober 1903.

Leopold Voss.

Inhalt.

Seite

Autorenregister für die Bände 34, 35, 36 453

Sachregister für die Bände 34, 35, 36 502

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 36.